

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

РОЖКОВА Юлия Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ АКРИДИНА В
РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,
профессор Коротков Валентин Иванович

Санкт-Петербург
2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
 Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Исследование растворов N-гетероароматических соединений	
1.1.1 Общая характеристика спектров N-гетероароматических соединений с одним атомом азота	11
1.1.2 Эффект активации флуоресценции N-гетероароматических соединений полярными растворителями.....	14
1.1.3 Изменения спектров при присоединении и отдаче протона	17
1.1.4 Изменение прочности водородной связи при фотовозбуждении.....	23
1.1.5 Димеризация, J- и H- агрегация ароматических молекул	27
1.1.6 Эксимерная люминесценция	30
1.2. Адсорбция сложных ароматических молекул на поверхности диоксида кремния	32
1.3. Спектры люминесценции кристаллов акридина	
1.3.1 Люминесценция чистых кристаллов акридина I-V	38
1.3.2 Образование водородной связи в примесных и смешанных поликристаллах акридина	43
 Глава 2. Методика эксперимента	
2.1. Исходные соединения	45
2.2. Вакуумная установка	46
2.3. Очистка адсорбента	48
2.4. Подготовка образцов	49
2.5. Спектрометрические измерения	50
 Глава 3: Водородные связи акридина в растворах	
3.1. Протонирование гетероциклов в растворах	51
3.2. Исследование растворов акридина с различными донорами протона	57
3.3. Агрегация молекул акридина в растворах дихлорметана при различных концентрациях	70

Глава 4. Водородные связи акридина на поверхности диоксида кремния

4.1.	Исследование акридина в адсорбированном состоянии	75
------	---	----

Глава 5. Акридин в кристаллическом состоянии

5.1.	Исследование чистых и примесных поликристаллов акридина	82
------	---	----

	Заключение	87
--	-------------------------	-----------

	Список использованной литературы	89
--	---	-----------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Водородная связь (далее Н-связь) лежит в основе самых тонких явлений жизнедеятельности [1, 2, 3]. Даже, несмотря на то, что она во много раз слабее других химических связей, ее роль в природе огромна. Например, именно благодаря водородным связям ферменты способны специфически распознавать вещества, реакции которых они ускоряют. Это происходит благодаря тому, что белковая цепь каждого фермента имеет строго определенную пространственную конфигурацию, которая закреплена множеством внутримолекулярных водородных связей между группировками атомов $C=O$ и $N-H$. В свою очередь молекула вещества имеет группировки, способные образовывать водородные связи с определенным участком молекулы фермента — так называемым активным центром. В результате внутримолекулярные связи в этом веществе ослабевают, и фермент расщепляет молекулу.

Кроме того, благодаря водородным связям происходит точное копирование молекулы ДНК, передающей из поколения к поколению всю генетическую информацию. Водородные связи определяют специфичность действия многих лекарственных препаратов, ответственны они и за вкусовые ощущения, и за способность наших мышц сокращаться и многое другое. Роль водородных связей в живой материи определяется не только тем, что они определяют структуру белков или двойную спираль нуклеиновых кислот. Без водородных связей совершенно иными были бы физические и химические свойства самого распространенного вещества на Земле — воды, в которой и зародилась жизнь.

Первую научную трактовку водородной связи дали в 1920 году В. Латимер и В.Родебуш, работавшие в лаборатории Г. Льюиса, основоположника учения о ковалентной связи, автора теории кислот и оснований и плодотворной в органической химии концепции обобщенной электронной пары [4]. Причину особых физических и химических свойств воды авторы объясняли наличием водородной связи, сущность которой состоит во взаимодействии атома водорода одной молекулы с электронной парой атома кислорода или азота другой молекулы. При этом атом водорода становится одновременно связанным с двумя атомами кислорода ковалентной и водородной связью.

За все последующее время вплоть до наших дней не изменился принципиальный подход к трактовке водородной связи: концепция неподелённого протона осталась незыблемой. Длительные и интенсивные исследования позволили уточнить влияние структуры соединений на склонность к образованию Н-связей, внесена определенная ясность в электронную природу

последних, найдены надежные методы их идентификации. А главное - сделаны широкие обобщения по оценке влияния Н-связей на физические и химические свойства веществ. Бутлеровский тезис “структура определяет свойства” раскрывается с учетом возможности образования Н-связи и ее вклада в конкретные свойства.

Процесс переноса протона по водородной связи широко распространен в природе и играет важную роль в различных физических, химических и биологических явлениях. В то же время, несмотря на то, что в процессе образования водородной связи и в процессе переноса протона происходит смещение всего лишь одной элементарной частицы, в каждом отдельном случае как геометрия, так и механизм переноса протона сложно предсказуемы и требуют отдельного исследования [5, 6, 7, 8].

Наиболее распространенными методами исследования водородной связи являются методы ИК и ЯМР спектроскопии, а также комбинационное рассеяние. Методы электронной и люминесцентной спектроскопии открывают новые возможности для исследования водородной связи. В том числе данные методы применимы для исследования образцов в различных агрегатных состояниях. Но наиболее значимое преимущество данных методов – это их высокая чувствительность даже при низких концентрациях. Поэтому исследование водородной связи на основании анализа спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции представляется актуальной задачей.

В большинстве случаев образование водородной связи приводит к тушению люминесценции [9, 10, 11, 12], что не позволяет исследовать ее геометрию и механизмы образования методами люминесцентной спектроскопии. Однако широко известно, что присутствие N-гетероатома в кольце ароматических соединений влечет за собой появление большого числа особенностей фотофизических и фотохимических свойств. Такие соединения представляют собой основания, сила основности которых определяется положением атома азота аминогруппы в кольце. Присоединение протона к таким соединениям вызывает значительные изменения в спектрах поглощения и люминесценции, в том числе и резкое возрастание интенсивности флюоресценции [6, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], что позволяет применять методы электронной и люминесцентной спектроскопии для исследования комплексов данных соединений с донорами протона различной кислотности.

Соединения акридинового ряда с давних пор привлекают внимание исследователей своими интересными химическими и физическими свойствами, антибактериальной активностью, возможностью практического использования многих веществ. Исследование процесса ионизации молекул акридинов представляет значительный интерес, так как имеются данные, указывающие на связь антибактериальной активности этих соединений со степенью их

ионизации. Хорошо исследован в литературе вопрос протонирования акридина сильными кислотами. При присоединении протона к молекуле акридина в его спектре поглощения появляется новая полоса в длинноволновой области, спектр люминесценции значительно возрастает по интенсивности и смещается в область низких частот [21, 22, 23]. На сегодняшний день значительно актуальнее вопрос исследования структуры водородо-связанных комплексов акридина с частичным смещением протона в водородной связи к атому N акридинового кольца, то есть со слабыми донорами. Главной целью исследований в данной работе является изучение геометрии водородо-связанных комплексов акридина с различными донорами протона в растворах, на поверхности и в твердом теле методами электронной и люминесцентной спектроскопии.

Цели и задачи диссертационной работы

Основными целями диссертационного исследования были:

- Проверка возможности использования методов электронной и люминесцентной спектроскопии в качестве инструмента для исследования водородной связи, образованной гетероароматическими соединениями с различными донорами протона в растворах, на поверхности и в кристаллах.
- Исследование водородо-связанных комплексов акридина с различными донорами протона в растворах методами электронной и люминесцентной спектроскопии;
- Выявление концентрационных эффектов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции растворов акридина;
- Изучение взаимодействия адсорбат-адсорбент на люминесценцию молекул акридина, адсорбированных на диоксиде кремния;
- Исследование спектральных проявлений образования водородных связей в поликристаллах акридина, протонированного акридина с противоионом BARF^- ($[\text{акридин-H}]^+ \text{BARF}^-$), примесного поликристалла триазола с акридином.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- Исследованы растворы различных гетероароматических соединений и их протонированных форм. Выявлены изменения в спектрах люминесценции и поглощения, вызванные присоединением протона.
- Изучены растворы акридина в дихлорметане с добавлением карбоновых кислот и спиртов в различных концентрациях. Доноры протона отбирались таким образом, чтобы диапазон значений pK_a добавляемых соединений варьировался от 16 единиц до 0.

- Выявлены изменения, возникающие в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции растворов акридина при повышении концентрации.
- Исследованы образцы адсорбированного из вакуума и из раствора акридина на поверхности диоксида кремния.
- Измерены и проанализированы спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и поглощения поликристаллов акридина, [акридин-Н]⁺BARF⁻ и примесного поликристалла триалоза с акридином.

Научная новизна работы

Наиболее распространенными методами исследования водородной связи являются методы ИК и ЯМР спектроскопии, а также комбинационное рассеяние. Методы электронной и люминесцентной спектроскопии открывают новые возможности для исследования водородной связи. В частности, данные методы применимы для исследования образцов в различных агрегатных состояниях. Но наиболее значимое преимущество данных методов – это их высокая чувствительность даже при низких концентрациях. Это делает использование электронной и люминесцентной спектроскопии очень перспективным.

В большинстве случаев образование водородной связи приводит к тушению люминесценции, что не позволяет исследовать ее геометрию и механизмы образования методами люминесцентной спектроскопии. Однако широко известно, что присутствие N-гетероатома в кольце ароматических соединений влечет за собой появление большого числа особенностей фотофизических и фотохимических свойств. Такие соединения представляют собой основания, сила основности которых определяется положением атома азота аминогруппы в кольце. Присоединение протона к таким соединениям вызывает значительные изменения в спектрах поглощения и люминесценции, в том числе и резкое возрастание интенсивности флуоресценции, что позволяет применять методы электронной и люминесцентной спектроскопии для исследования комплексов данных соединений с донорами протона различной кислотности.

Положения, выносимые на защиту

- Электронная и люминесцентная спектроскопия могут быть эффективно использованы в качестве инструмента для исследования водородной связи, образованной гетероароматическими соединениями с различными донорами протона в растворах, на поверхности и в кристаллах.

- Обнаружена зависимость положения максимума и интенсивности флуоресценции водородосвязанных комплексов акридина со спиртами и кислотами от значения pK_a донора протона. Чем ниже значение pK_a донора, тем больше батохромный сдвиг полосы флуоресценции и тем больше ее интенсивность. Это позволяет предположить, что положение максимума люминесценции, и ее интенсивность могут быть использованы для оценки геометрии водородной связи.

- Увеличение концентрации акридина в растворе дихлорметана приводит к образованию супрамолекулярных структур. При значении концентраций от $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ до 0.2 mol/l наиболее вероятно образование J- и H- агрегатов. При большей концентрации образуются новые структуры, напоминающие по своим спектральным свойствам эксимеры. Люминесценция таких структур оказывается длинноволнее люминесценции кристаллического акридина, но спектр возбуждения люминесценции при этом оказывается таким же, как и для индивидуальной молекулы.

- Акридин не протонируется на поверхности диоксида кремния. Наличие или отсутствие предварительной засветки образца не влияет на положение максимума люминесценции образца. Это означает, что фотопереноса протона при адсорбции акридина не происходит.

- При адсорбции акридина на поверхности диоксида кремния из вакуума акридин адсорбируется одиночными молекулами, образуя сильную водородную связь с неподеленным протоном адсорбционных центров поверхности диоксида кремния. При адсорбции акридина из раствора, на поверхности диоксида кремния образуются кластеры, обладающие эксимерной люминесценцией.

- Переход от растворов акридина к его кристаллической фазе сопровождается длинноволновым сдвигом на 100 нм, что оказывается больше чем при протонировании. Приоритетным типом упаковки молекул в кристаллах акридина при различных видах кристаллизации является форма акридина III.

- Отсутствие смещения полосы люминесценции $[\text{акридин-H}]^+ \text{BARF}^-$ при его кристаллизации до положения полосы люминесценции кристаллического акридина можно объяснить тем, что анион BARF^- создает пространственные препятствия для образования агрегатов между катионами $[\text{акридин-H}]^+$, аналогичных тем, что образуются в кристаллах непротонированного акридина.

- Полученные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции примесного поликристалла триазола с акридином ($C_{\text{акридина}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/моль}$) свидетельствуют о том, что в данном поликристалле в твердой фазе произошло протонирование молекулы акридина.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: International conference «Organic Nanophotonics» (ICON-RUSSIA 2009), Санкт-Петербург, Россия, 2009; International Student Conference «Science and Progress», Санкт-Петербург, Россия, 2010 и 2012 годы; "Horizons in Hydrogen Bond Research", Göttingen, Germany, 2011; International conference «Organic Nanophotonics», Санкт-Петербург, Россия, 2012; Международная конференция по импульсным лазерам и их применениям, AMPL-2013, Томск, Россия, 2013.

Основные результаты диссертации представлены в 14 публикациях, 1 из которых опубликована в рецензируемом научном журнале, входящем в перечень ВАК. В журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus опубликовано 3 статьи.

Практическая значимость результатов работы

Практическая значимость работы определяется в первую очередь тем, что акридин может быть использован в качестве зонда при экспериментальном исследовании такого нековалентного молекулярного взаимодействия как водородная связь. Из-за особой химической и биологической важности водородная связь была и остается актуально темой для исследований. Спектральные свойства молекулы выбранной в качестве зонда должны удовлетворять следующие требования: 1) монотонная зависимость важного спектрального параметра от энергии или геометрии исследуемого взаимодействия; 2) большой динамический диапазон спектральных изменений; 3) высокая чувствительность молекулярных взаимодействий, и 4) приспособляемость к различным состояниям материи. Требования перечислены в порядке их важности. Например, частота и интенсивность ОН валентного колебания были сопоставлены с $\text{H} \cdots \text{O}$ расстояния в ОНХ водородных связей и их энергии [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Однако применение этих корреляций для сильных водородных связей часто ограничивается из-за ангармонического влияния этого колебания на другие виды низкочастотных колебаний [31].

Использование электронной и люминесцентной спектроскопии является очень перспективным в основном из-за своей чрезвычайной чувствительности [32, 33]. И наконец, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях, применима в различных состояниях материи.

Кроме того появляется возможность создания на основе J-агрегатов молекул акридина, микро- и наноразмерных устройств, например оптоэлектронных датчиков, дисплеев с цветовой настройкой, химических сенсоров, оптических волноводов и т.д. Перспектива применения J-

агрегатов связана также с их использованием в органических светоизлучающих диодах в составе полимерных композитов на основе широкозонных полимеров, где эти супрамолекулярные структуры служат наноразмерными центрами свечения, имеющими близкие к монохроматическим полосы оптического излучения, расположенные в различных областях спектра. В результате в одной и той же полимерной матрице появляется возможность генерировать как индивидуальные полосы триады RGB, так и излучение с заданными координатами цветности.

Сформулированные в работе закономерности могут быть перенесены и на другие комплексы со сходными фотофизическими свойствами. Например, с большой вероятностью описанными методами может быть сделана оценка геометрии водородной связи для комплексов фенола с различными основаниями. Методы электронной и люминесцентной спектроскопии значительно проще в применении нежели, например, метод ЯМР. Данное преимущество делает более доступным в использовании метод экспресс-оценки кислотности адсорбционных центров на поверхности диоксида кремния.

Результаты диссертационной работы были использованы и используются в настоящее время в СПбГУ при выполнении проектов в рамках государственных контрактов, грантов РФФИ и аналитических ведомственных программ Министерства образования и науки РФ.

Достоверность научных положений, полученных в диссертации

Достоверность научных положений и практических рекомендаций, представленных в диссертации, подтверждается ясной физической трактовкой полученных результатов, которые согласуются с результатами других авторов, а также независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов и конференций, где опубликованы и приняты к публикации статьи и доклады, содержащие результаты работы.

Структура и объем диссертация

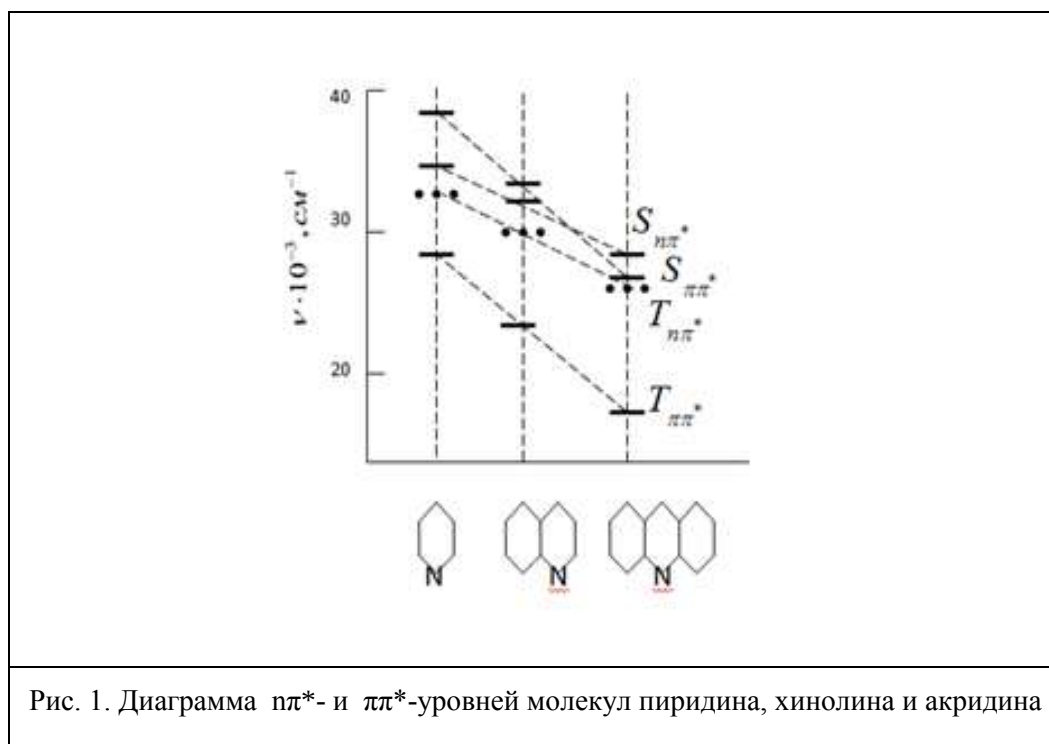
Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы, включающего 168 наименований. Материал изложен на 98 страницах, содержит 72 рисунка, 2 таблицы и 7 схем.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1.1. Общая характеристика спектров N-гетероциклических соединений с одним атомом азота

Шестичленные N-гетероциклические ароматические соединения отличаются от ароматических углеводородов заменой в арильном ядре метановой группы $=CH-$ на атом азота. Поскольку при этом π -система остается практически неизменной, в спектрах поглощения N-гетероциклических соединений должны проявляться полосы, сходные с полосами спектров углеводородных аналогов N-гетероциклов, обусловленные $\pi-\pi^*$ -переходами. $\pi\pi^*$ -полосы в спектрах N-гетероциклических соединений обнаруживают тот же характер зависимости от строения молекул, что и электронные полосы в спектрах ароматических углеводородов [34]. Например, увеличение π -системы в ряду пиридин, хинолин, акридин (рисунок 1) приводит, как и в аценах, к понижению энергии — S_1-S_0 -перехода примерно на 5000 см^{-1} в расчете на одно кольцо. Величина S_1-T -интервала для состояний $\pi\pi^*$ -типа в N-гетероциклах зависит от топологии π -системы и меняется, как и в ароматических углеводородах, в пределах $12\ 000$ — 4000 см^{-1} .



Циммерман и Юоп [35] показали, что $\pi\rightarrow\pi^*$ -переходы, формирующие полосы поглощения и флуоресценции N-гетероциклов, имеют ту же поляризацию, что и соот-

ветствующие переходы в их ароматических аналогах. Моменты $S_{\pi\pi^*}$ - S_0 -переходов лежат в плоскости молекул. Дорр и Гроппер показали, что момент $T_{\pi\pi^*}$ - S_0 перехода многих N-гетероциклических соединений направлен перпендикулярно к плоскости молекулы [36, 37]. К такому же заключению пришли Эль-Саид и Бревнер при изучении поляризационного спектра фосфоресценции хиноксалина [38].

Помимо $\pi\pi^*$ -полос в спектрах N-гетероциклов имеются полосы, обусловленные $\pi\pi^*$ -переходами. Моменты синглет-синглетных $\pi\pi^*$ -переходов ориентированы перпендикулярно к плоскости молекулы. Момент триплетного $\pi\pi^*$ -перехода лежит в плоскости молекулы. Моно-N-гетероциклические соединения не обладают $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией, так как уже у пиридина низшее T-состояние— $\pi\pi^*$ -типа, поэтому точное экспериментальное определение величины S_1T_1 -расщепления $\pi\pi^*$ -уровней в этих молекулах затруднено. Скорее всего, величина S_1T_1 -интервала для состояний $\pi\pi^*$ -типа в гетероциклах с одним атомом азота составляет примерно 2000—3000 см^{-1} [16].

Люминесцентные свойства N-гетероциклических соединений сильно отличаются от свойств их углеводородных аналогов. В то время как ароматические углеводороды обладают флуоресценцией и фосфоресценцией, многие N-гетероциклы оказываются не флуоресцирующими или слабо флуоресцирующими. Их люминесценция в значительной степени определяется относительным расположением $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней.

В системах с одним гетероатомом по мере увеличения π -системы энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов уменьшается быстрее, чем энергия $n \rightarrow \pi^*$ -переходов (рисунок 1). Это может служить дополнительным критерием для различия $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -полос. У гетероциклических молекул с одним атомом азота низшим триплетным состоянием является $T_{\pi\pi^*}$ -состояние, поэтому у них возможна лишь длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция. Люминесцентные свойства таких молекул с достаточно большой π -системой, у которых энергия $S_{\pi\pi^*}$ -состояния меньше энергии $S_{n\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ -состояний, подобны свойствам молекул соответствующих углеводородов.

Теоретический расчет интенсивности $\pi\pi^*$ -полос в спектрах N-гетероциклов проведен Оргелом [39], Платтом [40], Гудманом и Шулом [41], Гудманом и Харрелом [42]; общий обзор сделан Гудманом [43]. Спектральные характеристики $\pi\pi^*$ -полос N-гетероароматических соединений зависят от гибридизации p-орбитали атома азота. Более высокая интенсивность $\pi\pi^*$ -полос в спектрах поглощения N-гетероциклических ароматических соединений по сравнению с соответствующими полосами в спектрах карбонилсодержащих соединений предположительно объясняется большим вкладом S-орбитали в sp^2 -гибридизованную p-орбиталь в N-гетероциклах [42]. Однако малая величина S_1T_1 -интервала состояний $\pi\pi^*$ -типа у них, по мнению этих же авторов, должна свидетельствовать о меньшем вкладе S-орбитали.

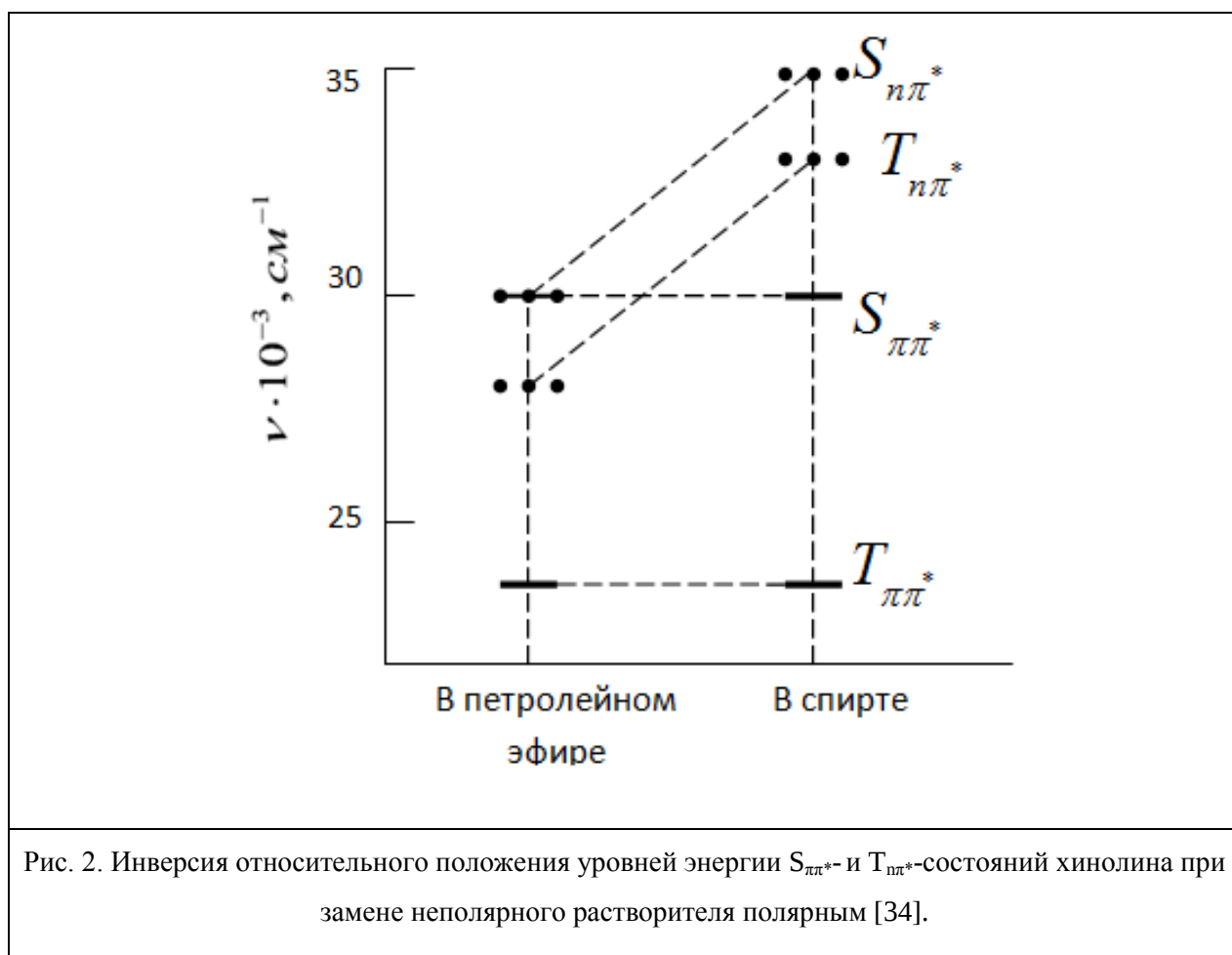
Присутствие атома азота в молекуле меняет характер взаимодействия последней с растворителем по сравнению с таковым у углеводородных аналогов N-гетероциклов, в связи с чем, иногда происходит очень сильное изменение флуоресцентных свойств молекул.

Спектр поглощения акридина сходен со спектром антрацена, являющегося его углеводородным аналогом. В углеводородных растворах акридина при комнатной температуре флуоресценция оказывается слабой, но значительно усиливается в спиртовых растворах. О фосфоресценции акридина данных нет, но вероятнее всего ожидать ее в ближней ИК-области, как и у антрацена. Эванс сообщил о поглощении, обусловленном $S_0 \rightarrow T_1$ -переходом, акридина при $15\ 800\ \text{см}^{-1}$. Отсутствие флуоресценции у растворов акридина в углеводородах может указывать на то, что энергия $T_{\pi\pi^*}$ -состояния близка к энергии $S_{\pi\pi^*}$ -состояния [17].

По характеру и величине изменения частот $S^*_1 \rightarrow S_0$ - и $T_1 \rightarrow S_0$ -переходов в зависимости от топологии π -системы в ароматических полициклических соединениях с одним атомом азота можно представить общие спектрально-люминесцентные свойства этих соединений. Такие молекулы обладают низшим T-состоянием $\pi\pi^*$ -типа (начиная с пиридина) и потому у них наблюдается только длительная $\pi\pi^*$ -фосфоресценция. У хинолина (в парах и углеводородных растворах) энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\pi^*}$ -состояний его совпадают, поэтому в соединениях указанного ряда (кроме пиридина) $\pi\pi^*$ -полоса не является длинноволновой полосой поглощения. У акридина совпадают уже энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний. N-гетероциклы с одним атомом азота, в спектрах которых $\pi\pi^*$ -полосы лежат в более коротковолновой области, чем у акридина, не обладают люминесценцией. N-гетероциклы, в спектрах которых $\pi\pi^*$ -полосы лежат в более длинноволновой области, будут флуоресцировать аналогично соответствующим ароматическим углеводородам. В кислых средах и полярных растворителях (особенно, когда образуется межмолекулярная водородная связь с атомом N) может появиться флуоресценция у тех молекул, в которых энергия $T_{\pi\pi^*}$ -состояния окажется больше энергии состояния. Это наблюдается для хинолина, акридина и бензакридина в спиртовых и других полярных растворителях [17]. Появление флуоресценции у N-гетероароматических соединений в полярных растворителях было названо эффектом «активации».

1.1.2. Эффект активации флуоресценции N-гетероциклических соединений полярными растворителями

Рядом авторов было установлено явление «активации» флуоресценции растворов некоторых карбонилсодержащих [44] и N-гетероароматических [45] соединений полярными растворителями. Наиболее детально этот эффект изучен Ермолаевым и сотрудниками [46, 47] на примере хинолина, флуоресцирующего в спиртовом, но не в углеводородном растворе. Авторами было показано, что при добавлении спирта в углеводородный раствор хинолина происходит «активация» флуоресценции, что было объяснено образованием комплексов между молекулами хинолина и спирта в соотношении 1:1 с помощью водородной связи. Было замечено также, что одновременно с разгоранием флуоресценции происходит уменьшение выхода фосфоресценции [48]. Указанные эффекты объясняются тем, что связывание π -электронов атома азота хинолина при образовании водородной связи приводит к уменьшению вероятности интеркомбинационной конверсии, но причина этого уменьшения остается невыясненной. Эль-Саид и Каша объяснили сильное уменьшение вероятности интеркомбинационной конверсии в полярном растворителе инверсией положения синглетных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней хинолина [49]. Однако, принимая во внимание теоретическую работу Эль-Саида [50], указанное объяснение нельзя считать правильным в силу того, что уменьшение вероятности интеркомбинационной конверсии происходит при изменении относительного положения уровней энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний, а не $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\pi^*}$ -состояний. Автор [34] оценил относительное положение уровня энергии $T_{\pi\pi^*}$ -состояния хинолина и показал, что в спиртовом растворе может произойти инверсия положения уровней энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний этой молекулы, с чем и связана наблюдаемая активация флуоресценции (рисунок 2).



Эффект активации флуоресценции наблюдался также для растворов акридина и фенантридина, у которых уже в неполярных растворителях S_1 -состояние является $S_{\pi\pi^*}$ -состояние [44]. Авторы этот эффект пытались объяснить вибронным взаимодействием $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ -состояний, игнорируя при этом $T_{\pi\pi^*}$ -состояние. На самом деле, причина усиления флуоресценции фенантридина и акридина та же, что и у хинолина. Оценка энергии $T_{\pi\pi^*}$ -состояния этих соединений показывает, что в неполярных растворителях она меньше, а в полярных — больше энергии $S_{\pi\pi^*}$ -состояния [34].

В работе [51] подробно изучены спектры флуоресценции и поглощения акридина в различных растворителях (в гексане, ацетонитриле, этаноле, бензоле и др.). Было замечено, что помимо увеличения интенсивности люминесценции с увеличением протон-донорной способности растворителя появлялся батохромный сдвиг в спектре флуоресценции. На основании полученных данных в работе была составлена следующая схема энергетических уровней акридина в протонно-донорных и апротонных растворителях (рисунок 3):

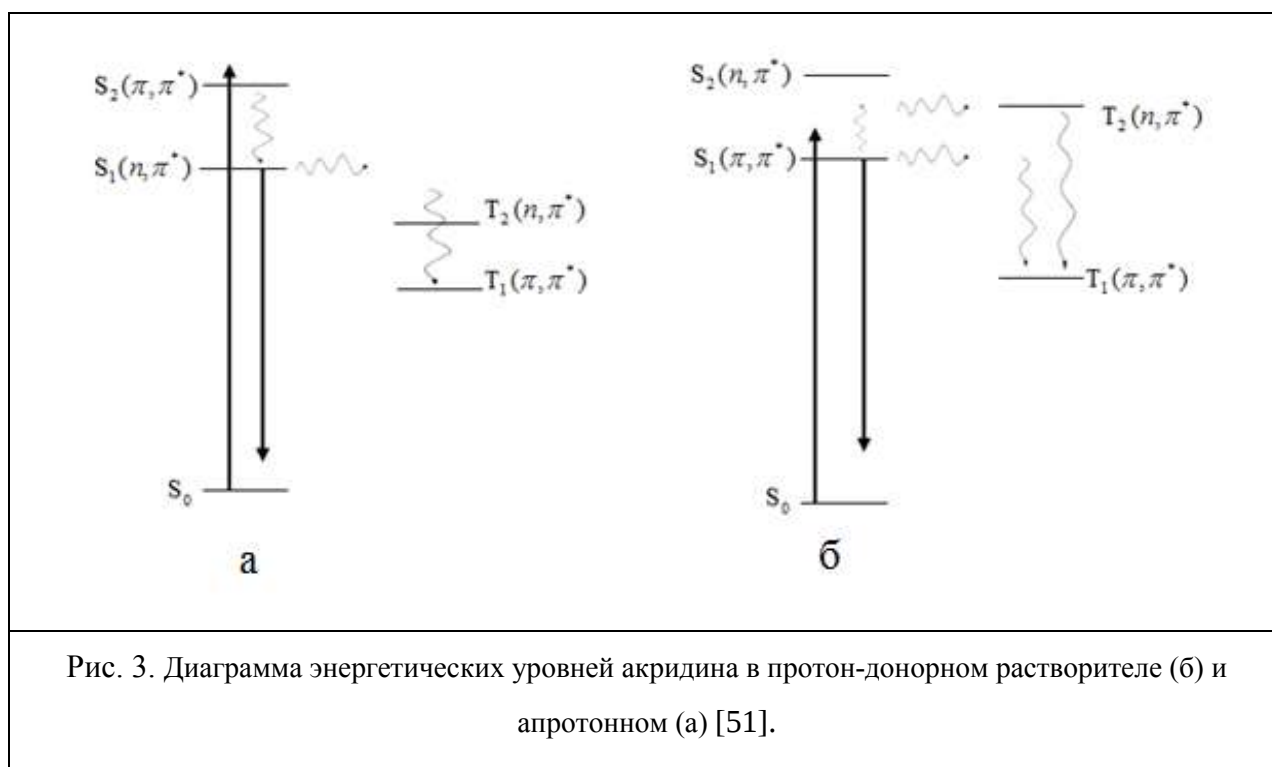
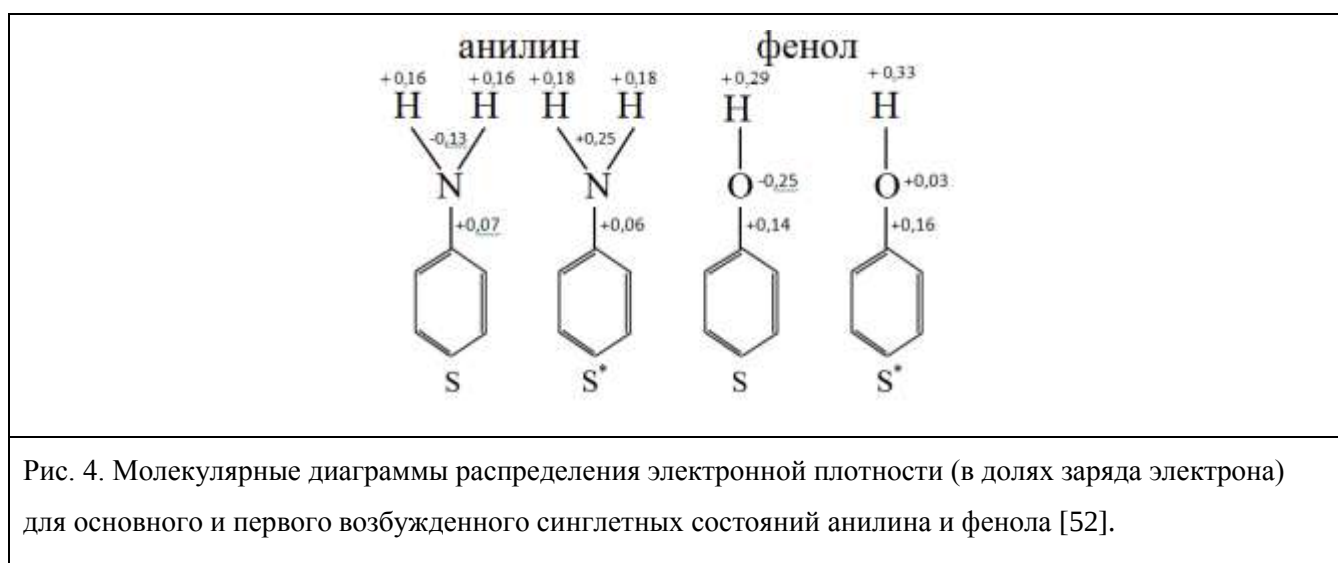


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней акридина в протон-донорном растворителе (б) и аprotонном (а) [51].

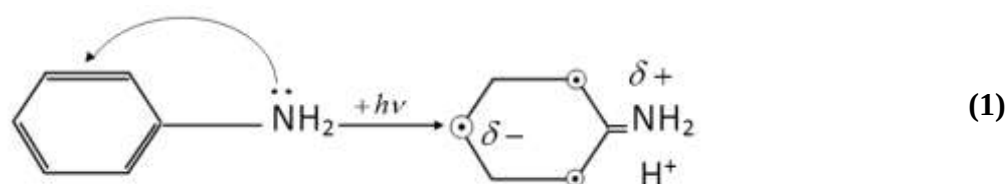
1.1.2. Изменения спектров при присоединении и отдаче протона

Ряд ионных и нейтральных соединений испытывают смещение спектра поглощения при изменении кислотности водного раствора, и используются, поэтому, в качестве индикаторов pH раствора. В простейших случаях это изменение спектра вызвано присоединением или отдачей протона молекулой индикаторного соединения, обладающей свойством основания или кислоты и вступающей в протолитическое равновесие с окружением. При этом протонирование или, наоборот, депротонирование молекулы затрагивает ее электронное строение, поскольку у индикатора-основания в результате присоединения протона или иного электроноакцепторного реагента типа кислоты Льюиса «выключается» неподеленная электронная пара из сопряжения с остальной частью молекулы. С другой стороны, у индикатора-кислоты в результате отщепления протона появляется избыточный отрицательный заряд и свободная неподеленная пара, вступающая в сопряжение с остальной π -электронной системой. Если соединение такого рода обладает флуоресценцию, возбуждение которой непосредственно связано с полосой поглощения, то при изменении pH раствора смещение полосы флуоресценции наступает во многих случаях в том же диапазоне значений pH, как и для спектра поглощения.

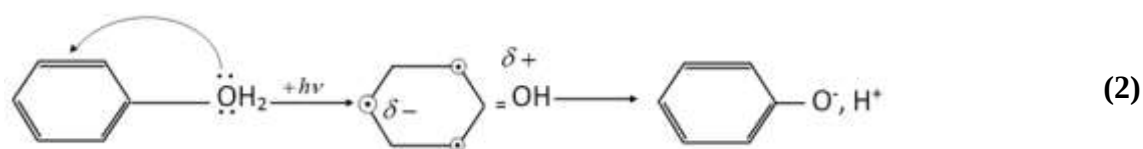
Перераспределение электронной плотности в структуре молекул, вызванное поглощением фотона и переходом в возбужденное состояние A^* , может проявиться не только как резкое изменение дипольного момента, но как повышение или понижение плотности неподеленной пары электронов у гетероатомов N, S, O входящих в эту структуру. Картина перераспределения электронной плотности при возбуждении до первого синглетного уровня, полученная приближенным расчётом из металлической модели для замещенных бензола, приведена на рисунке 4 [52].



Из этих качественных диаграмм можно сделать вывод, что при возбуждении анилина происходит еще большее смещение плотности электронов от атома N к фенильному кольцу по сравнению с невозбужденным состоянием молекулы. Такое обеднение плотности у аминогруппы должно привести к уменьшению протоно-акцепторной способности у возбужденной молекулы. Другими словами, последняя будет более слабым основанием, чем невозбужденная молекула, и будет легко отдавать присоединенный протон. Описанное здесь обеднение электронной плотности у атома N в анилине при фотовозбуждении можно изобразить следующей схемой:



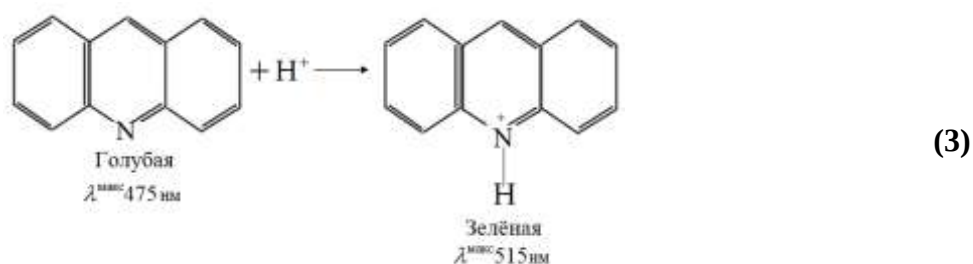
Стрелка обозначает наличие в основном состоянии сопряжения между неподеленными электронами атома N и π -электронной оболочкой фенильного кольца; дробные заряды σ^- и σ^+ символически изображают недостаток электронной плотности у атома N и избыток ее в кольце, приобретающем хинонное строение с местами избыточной плотности, изображенными $\odot$. Избыточный положительный заряд на N затрудняет присоединение к нему постороннего протона H^+ , а это обозначает уменьшение основности. В феноле мы также встречаем сопряжение одной из неподеленных пар электронов атома O с фенильным кольцом. При фотовозбуждении аналогично происходит внутримолекулярное перемещение электронной плотности к кольцу, изображенное схемой:



Но появление избыточного заряда σ^+ на атоме кислорода гидроксильной группы имеет своим последствием отталкивание в ней протона H^+ , а, следовательно, повышение его отщепляемости, т. е. увеличение кислотности в возбужденном состоянии. Разумеется, в процессах I и II участвует среда, сольватирующая внутриионизованные формы молекулы, а также отщепляемые или присоединяемые протоны.

Для нитробензола и *p*-нитроанилина, электронная плотность при возбуждении смещается, наоборот, от фенильного кольца к заместителю, что находит свое подтверждение в большем дипольном моменте возбужденного состояния по сравнению с основным. Определенные

удерживания протона H^* в возбужденном состоянии A^* меньше, чем в невозбужденном A . В случае 2) значения прочности связи протона в этих двух состояниях одинаковы, и, следовательно, не должно наблюдаться каких-либо смещений спектра при протонировании молекулы. Такое поведение обнаруживает, например, пиридин. Наконец, при соотношении величин $\Delta H^* > \Delta H$, изображенном для случая 3), а именно, когда возбужденное состояние обладает более сильной протоно-акцепторной способностью, чем невозбужденное, присоединение протона к молекуле вызывает батохромное смещение спектра: $h\nu_A > h\nu_{AH}$. Такой длинноволновой сдвиг обнаруживают ароматические карбонильные и карбоксильные соединения, а также хиолин, акридин (3), акридон и другие N-гетероциклы. В возбужденном состоянии они повышают основность, т. е. протоноакцепторную способность атома O карбонильной группы и атома N-гетероцикла. Голубая флуоресценция акридина в нейтральной среде переходит в зеленую в кислотном водном растворе ($pH > 9$). Длинноволновое смещение испытывает и соответствующая полоса спектра поглощения.



При протолизе ароматических гидроксильных соединений, например фенола, нафтолов, а также иных протонодонорных молекул, как карбазол, процесс происходит по направлению верхней левой стрелки на рисунке 5. Отщепление протона от этих соединений с образованием соответствующих анионов сопровождается хорошо выраженным батохромным смещением спектра поглощения и флуоресценции. В соответствии с рисунком 5, отсюда следует, что для этих соединений имеет место случай 1), т. е. возбужденная молекула AH^* в щелочной среде легче отщепляет протон, чем невозбужденная.

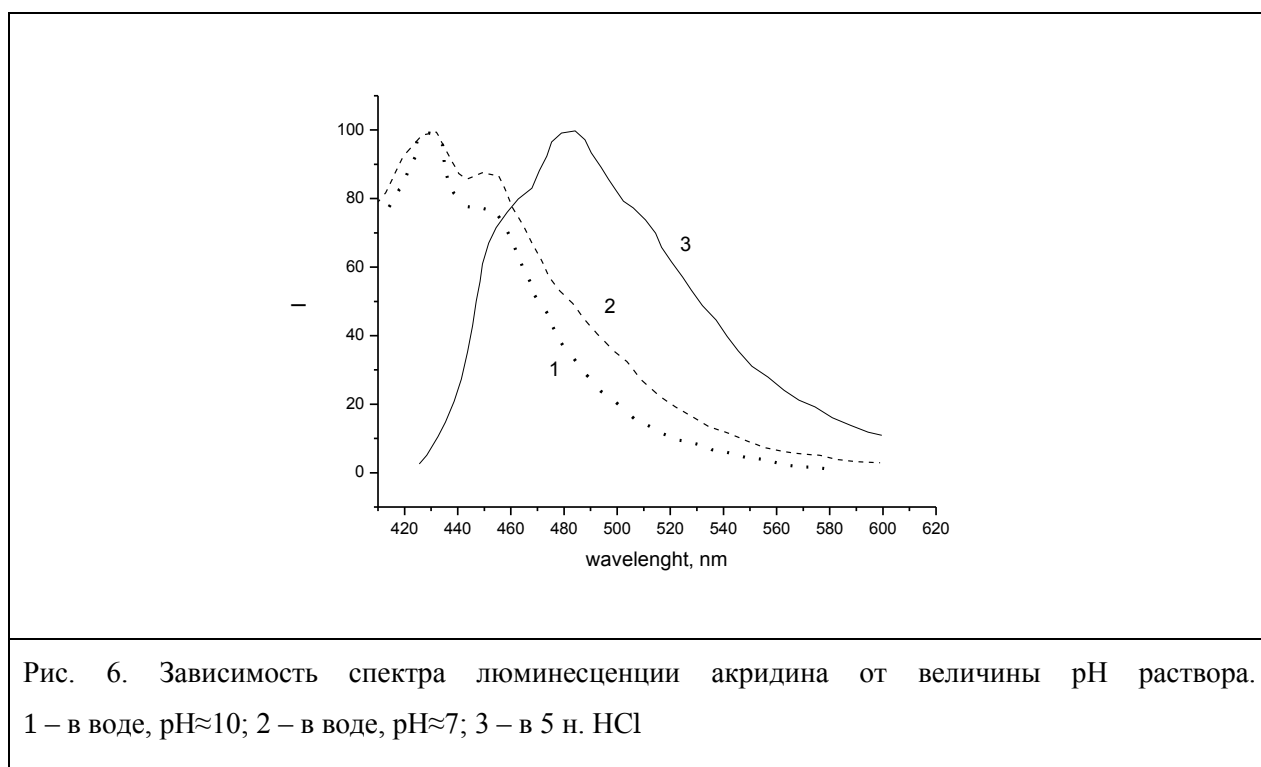
Батохромные и гипсохромные смещения отнюдь не означают параллельного смещения неизменных спектров, но представляют собой исчезновение одних полос и появление новых при изменении pH водного раствора. Так, например, в нейтральном водном растворе акридина максимумы спектра флуоресценции расположены у λ 430, 455 и 475 нм, а в кислом растворе у λ 457, 484, 505 и 515 нм. 2-Нафтол в нейтральной среде (этанол) имеет первую полосу поглощения у λ 328 и полосу флуоресценции λ 358 нм. В щелочной среде указанная полоса поглощения появляется новая полоса на 346 нм, а в спектре флуоресценции вместо полосы 358 появляются максимумы 429 и 460 нм аниона 1-нафтолята. Максимумы спектра флуоресценции

более сильно смещены в длинноволновую сторону, чем максимумы спектра поглощения. Появление в анионах фенолята или нафтолята электронных переходов меньшей величины энергии, чем в исходной молекуле, приписывается делокализации излишнего заряда в электроноакцепторном бензольном кольце, не имеющей места в нейтральной молекуле.

На основании вышеизложенного, рассматриваемые ароматические соединения могут быть разделены на две группы, отличающиеся знаком изменения прочности удерживания протона в возбужденном состоянии, по сравнению с невозбужденным. Группа I: прочность при возбуждении уменьшается ($pK^* < pK$); и группа II: прочность при возбуждении увеличивается ($pK^* > pK$). [1] Акридин относится ко второй группе.

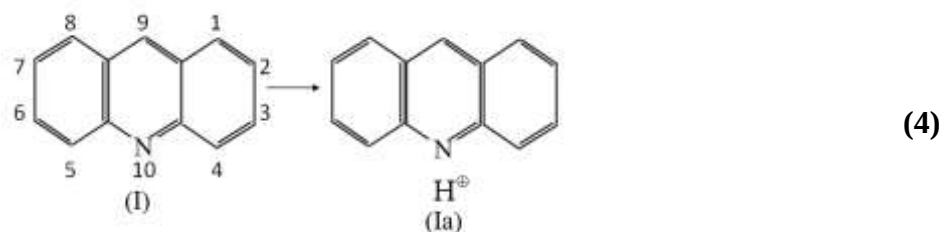
Как уже отмечалось, акридиновые соединения представляют собой слабые основания, вследствие чего в щелочной среде их молекулы не ионизованы; ионизация наступает при уменьшении величины pH раствора и сопровождается существенными изменениями формы и расположения спектров люминесценции.

На рисунке 6 приведены спектры люминесценции акридина при различных величинах pH раствора [3].



При pH≈10 спектр флуоресценции характеризует излучение не ионизованных молекул акридина ((I) на схеме (4)). Уменьшение величины pH путем введения небольшого количества соляной кислоты приводит к образованию моноионов акридина, у которых протон присоединен к кольцевому атому азота. Из рисунка 6 видно, что такой переход от не ионизованной молекулы

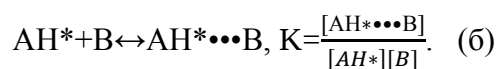
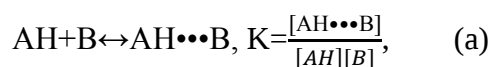
акридина к иону ($\text{pH} \approx 7$). сопровождается смещением спектра флуоресценции, подобно спектру поглощения [29], в сторону длинных волн. В 5 н. HCl происходит перенос протона, и полученный спектр флуоресценции характеризует излучение молекул акридиния ((Ia) на схеме (4)). Таким образом, процесс ионизации молекул акридина можно схематически представить в следующем виде:



У моноаминоакридинов в кислых растворах может происходить двойная ионизация молекул с присоединением второго протона к аминогруппе ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$), что устраняет ее влияние на кольцевую структуру. Однако, как показали опыты, ионизация может развиваться у различных моноаминоакридинов не совсем одинаково [21].

1.1.4. Изменение прочности водородной связи при фотовозбуждении

Рассмотренное выше существенное различие свойств невозбужденного и возбужденного состояний ряда молекул в протолитических реакциях должно сказаться и в таких процессах незавершенного переноса протона, как образование межмолекулярной водородной связи. Ожидается, что нафтолы и (протонированные) нафтиламины, легче отдающие протон при возбуждении, за время возбужденного состояния будут упрочнять Н-связь с такими основаниями, как пиридин, эфиры. Соответственно акридин, хинолин и другие гетероциклы, повышающие основность при возбуждении, должны были упрочнять в этом состоянии Н-связь со слабыми гидроксильными кислотами, как фенол, спирты или даже хлороформ. Различие в поведении состояний количественно выводится экспериментально из равновесия водородосвязанных и несвязанных пар молекул, имеющего место при изменении концентрации компонентов. Спектры поглощения и флуоресценции соединенных Н-связью молекул и несвязанных можно различить, а кроме того, в ряде случаев образование Н-связи в возбужденном состоянии сопровождается тушением флуоресценции. Эти признаки и позволяют различить равновесие (а) с участием невозбужденных молекул АН, от равновесия (б) с участием возбужденных АН*:

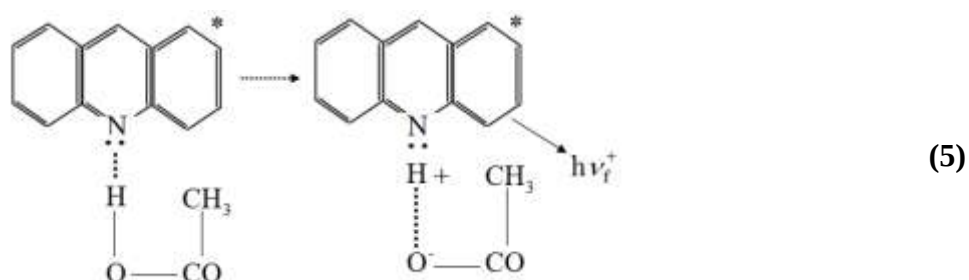


Если возбуждению подвергается молекула основания В, и это приводит к упорядочению Н-связи, то эти уравнения сохраняют свое значение, но звездочка * будет фигурировать у последнего, В*.

Константы скорости образования Н-связанного ассоциата возбужденной молекулы с акцептором весьма велики, порядка $10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, константы распада возбужденного ассоциата имеют величину 10^8 сек^{-1} [16].

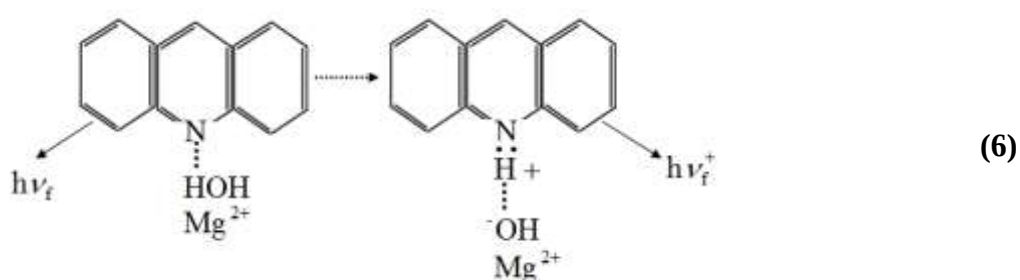
Для акридина в водном (буферном) растворе константа протолитического равновесия равна $\text{pK}=5.45$ для невозбужденных молекул и $\text{pK}^*=10.65$ для возбужденных. При таком возрастании основности можно ожидать, что в ассоциатах этого гетероцикла с протонодонорными молекулами Н-связь при фотовозбуждении упрочнится. Разительное спектральное проявление такого эффекта было получено для совместного раствора акридина и уксусной кислоты в бензоле. А именно, в этой системе при отсутствии существенного изменения спектра поглощения нейтральной молекулы акридина, в спектре флуоресценции присутствует полоса флуоресценции, характерная для протонированной молекулы. Это

означает, что имеющаяся в ассоциатах Н-связь между акридином и CH_3COOH при возбуждении акридина переходит в ионную форму. Фотореакция, испытываемая возбужденной молекулой гетероцикла, изобразится следующей схемой 5:



Возбуждение слабого Н-ассоциата акридина + CH_3COOH фотоном в полосе поглощения акридина приводит (прерывистая стрелка) к полному переносу протона между участниками Н-связи с образованием ионной пары. Излучается фотон $h\nu_f^+$, характерный для протонированного акридина.

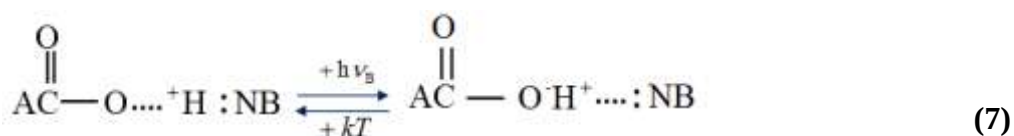
Аналогичный случай межмолекулярного переноса протона при фотовозбуждении наблюдался для акридина, образующего, очевидно, Н-связи с частичным «протонированием» H_2O гидратной сферы катиона $\text{Mg}^{2+} (\text{H}_2\text{O})_n$ в водном растворе перхлората магния [1]. Ионизация Н-связи при возбуждении проявляется, как и в предыдущем примере, в том, что в спектре флуоресценции, но не в спектре поглощения, присутствует полоса ($h\nu_f^+$), принадлежащая протонированному акридину. Механизм процесса представлен следующей схемой (6):



Как и в предыдущем случае, перенос протона, происходящий за время жизни возбужденного состояния молекулы акридина, может не завершиться, и наряду с ним наблюдается также слабая полоса флуоресценции ($h\nu_f$), принадлежащая молекулам, не испытавшим ионизации.

Впервые явление фотопереноса протона в двухкомпонентной системе: акридин + органическая твердая кислота (при 87° К) было обнаружено по спектрам флуоресценции Терениным и Карякиным в 1947 году [53].

Отличие такой системы от описанных выше заключалось в том, что вакуумной сублимацией паров компонентов создавался тесный контакт между ними в отсутствии постороннего растворителя. В полученном твердом растворе акридина в среде (матрице) слабой органической кислоты (щавелевая, янтарная, терефталевая) уже присутствуют протонированные молекулы акридина, обнаруживаемые по их полосе флуоресценции ($\lambda^{\text{макс}}$ 550 нм). Под ультрафиолетовым освещением катионы акридина депротонировались с появлением полосы флуоресценции нейтральной молекулы основания ($\lambda^{\text{макс}}$ 510 нм). При доведении температуры слоя до 20° С и повторного замораживания система возвращалась в исходное состояние. Наблюдения могут быть представлены следующей схемой (7):



(А — остаток кислоты, В — ядро акридина)

Такой же фотоперенос протона обнаруживают 3-аминоакридин и 3,6-диаминоакридин, а также амфотерное соединение 9-(*n*-окси)-фенилакридин, имеющее акридиновое и акридоновое кольца.

Условия наблюдения процесса (7) существенно отличны от описанных выше исследований сдвига протолитического равновесия фотовозбуждаемых акридинов в жидких растворах кислот (см. схемы (5), (6)). Эти исследования установили повышение основности при фотовозбуждении, следовательно, упрочнение связи в $\text{H}^+ \text{:NB}^*$. Однако, в опытах в твердой фазе следует учитывать более тесное взаимодействие компонентов через мостик Н-связи, а также применение фотонов большей энергии, переводивших протонированный акридин в более высокие возбужденные состояния, чем это имело место в работах с растворами. В водных растворах фотоперенос протона между донором и акцептором происходит путем эстафетного попеременного протолиза разделяющих молекул H_2O , по известному механизму Гротгуса, объясняющего аномальную подвижность протона. Расчеты показывают, что расстояние, на которое сближаются обменивающиеся протоном группы, не меньше 7.5 Å, что соответствует 2—3 слоям молекул H_2O между ними [16].

В работе [22] исследовались также водородо-связанные комплексы основания акридинового оранжевого с карбоновыми кислотами и спиртами. В качестве доноров протона

использовались следующие кислоты: уксусная ($pK_a=4,80$), изомасляная ($pK_a=4,85$), изовалериановая ($pK_a=4,78$), гептафтормасляная ($pK_a=0,18$), а также алифатические спирты. Целью работы [22] являлось исследование влияния свойств аморфного полимерного растворителя на переход протона в основном и возбужденном состояниях в данных комплексах. Была показана доминирующая роль подвижности молекул среды в процессах перехода протона в комплексах с сильной водородной связью.

1.1.5. Димеризация, J- и H- агрегация органических молекул

Изменение спектров люминесценции может происходить не только из-за присоединения или отдачи протона и не только под влиянием внешней среды, но и из-за различных типов агрегации молекул. Увеличение концентрации раствора обычно сопровождается усилением межмолекулярных взаимодействий, часто приводящих к ассоциации молекул различной степени сложности. В результате в растворе наряду с мономерными молекулами появляются центры, существенно изменяющие оптические свойства раствора. Экспериментально наблюдаются разнообразные изменения спектров поглощения и люминесценции растворов, падение квантового выхода свечения и других параметров [54, 55, 56, 57, 58]. Это связано с межмолекулярными взаимодействиями в растворах органических соединений и различной природой сил, объединяющих молекулы в ассоциаты.

Спектральная кривая поглощения растворов красителей нередко обнаруживает такие максимумы, относительная высота которых сильно зависит от концентрации растворителя, температуры или диспегрирующей способности растворителя. Эти максимумы вызваны наличием в растворе различных степеней молекулярной агрегации. В таких случаях происходит явное нарушение закона Бееера, постулирующего независимость коэффициента поглощения от концентрации.

В некоторых растворителях, особенно в воде, ионы красителей, начиная с концентраций порядка 10^{-4} М присутствуют в виде димеров, т.е. двойных ионов. Это явление наблюдается для красителей различных классов трифенилметановых, ксантеновых, акридиновых, тиазиновых, а в особенности полиметиновых (карбоцианины), причем значения концентраций, при которых начинает быть заметной димеризация, варьируется в широких пределах в зависимости от природы красителя и растворителя. Так, димеризация родаминов в воде имеет место при концентрациях 10^{-4} – 10^{-3} М, в глицерине – начиная с 10^{-2} М. Наиболее высокий максимум поглощения димерного, двузарядного иона смещен на величину от 1 до 50 нм обычно в сторону коротких длин волн по отношению к максимуму моноиона (рисунок 7). Для многих красителей у димеров наблюдаются два максимума поглощения по обе стороны от максимума мономера. На ультрафиолетовые полосы поглощения красителей димеризация и ассоциация обычно оказывают несравнимо меньшее влияние, чем на видимые [16].

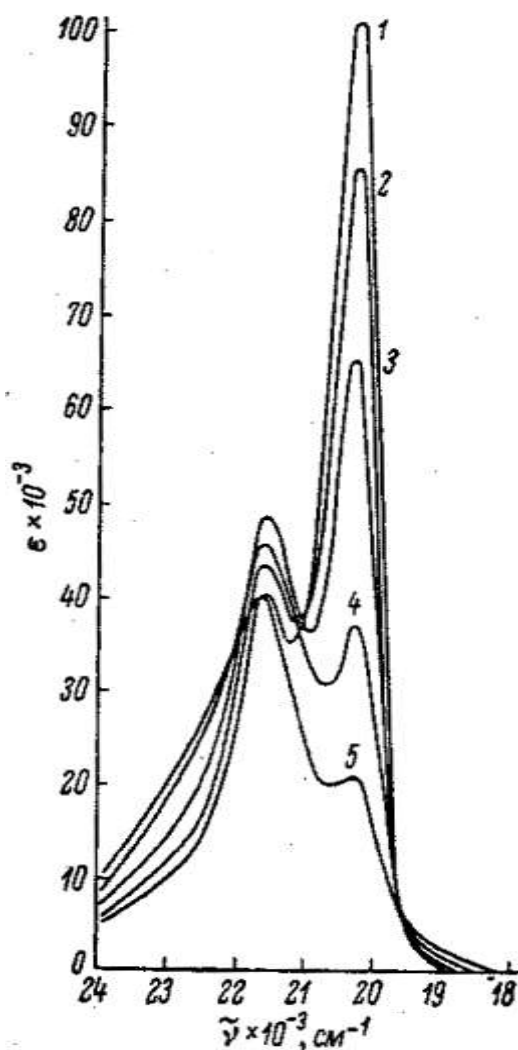


Рис. 7: Спектр поглощения (ϵ) катиона Акридинового Оранжевого в зависимости от концентрации: 1 - $1 \cdot 10^{-5}$; 2 - $1 \cdot 10^{-4}$; 3 - $5 \cdot 10^{-4}$; 4 - $2,5 \cdot 10^{-3}$; 5 - $1 \cdot 10^{-2}$ М. Растворитель: эфир + этанол (1:2), -175°C [16].

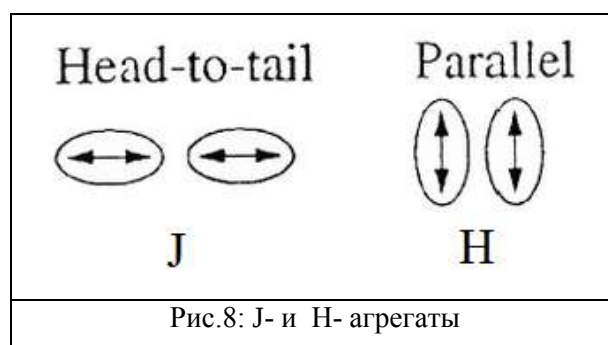
Молярный коэффициент поглощения ϵ главной полосы димера, отнесенный к концентрации димерных молекул, приблизительно в 1.5 – 2 раза меньше, чем для мономерного иона красителя. Сила осциллятора f_e , рассчитанная на один π -электрон в димере Акридинового Оранжевого, оказывается в 2 раза меньше, чем в мономере.

Дополнительное введение в разбавленный раствор красителя сравнительно больших количеств электролитов (например, 0,5 М NaCl) производит такое же действие, как повышение концентрации красителя. Наоборот, ассоциация красителя понижается при введении в водный концентрированный раствор таких хорошо диспергирующих растворителей, как пиридин. В этаноле при 20°C димеризация практически отсутствует, но в охлажденном до -183°C растворе имеют место при повышении концентрации те же явления, как в водном растворе при 20°C . При охлаждении концентрированных растворов хлорофиллов в этаноле ниже -100°C с

двух сторон уменьшающегося узкого мономерного максимума поглощения появляются побочные максимумы, приписываемые димерам, обратимо диссоциирующим при повышении температуры. Одновременно усиливается новая полоса флуоресценции, смещенная в длинноволновую сторону от таковой для мономера.

Димеризация и дальнейшая агрегация молекул красителей легко происходит, когда в растворитель, допускающий повышенную концентрацию красителя без наступления ассоциации, вводится некоторое количество воды или другого растворителя, в которой данный краситель растворяется плохо. Так, добавление возрастающего количества воды к насыщенному раствору феофитина в ацетоне вызывает появление с длинноволновой стороны главного максимума нового максимума, растущего за счет понижения первого. Сохранение изобестической точки спектральных кривых в ходе такого изменения показывает, что в начальной стадии агрегации этот новый максимум обязан, по-видимому, димерам феофитина.

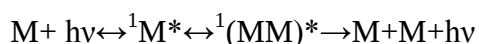
Отдельное место среди широкого круга органических наноматериалов занимают супрамолекулярные структуры, известные как J- и H- агрегаты (рисунок 8). J-агрегаты, имеющие морфологию протяженных лент или трубок, можно считать 1D структурами. Обладая упорядоченным строением, эффективной люминесценцией, электронно-дырочной проводимостью, они являются перспективными объектами для применения в органической оптоэлектронике. Им присуща морфологическая и структурная вариабельность, способность образовывать структуры, обладающие различными свойствами.



Для J-агрегата характерно появление полосы поглощения в более длинноволновой области (батохромный сдвиг), а для H-агрегата – в коротковолновой (гипсохромный сдвиг) [59].

1.1.6. Эксимерная люминесценция

Часто можно наблюдать на опыте, что при увеличении концентрации раствора интенсивность (квантовый выход) флуоресценции уменьшается. Это явление известно под названием концентрационного тушения. Такое тушение может сопровождаться появлением нового испускания при больших длинах волн, интенсивность которого возрастает при увеличении концентрации. Например, фиолетовая флуоресценция пирена в разбавленном растворе при увеличении его концентрации постепенно заменяется голубой флуоресценцией. Причем при этом в спектре поглощения никаких изменений не происходит. Фёрстер и Каспер [60] показали, что это явление можно объяснить образованием эксимера пирена, который флуоресцирует в голубой области:



Установлено, что образование эксимеров широко распространено среди ароматических углеводородов, хотя в случае простых систем (например, бензола, нафталина и их метилзамещенных) для образования эксимеров нужны более низкие температуры и более высокие концентрации, чем в случае пирена.

Такие комплексы существуют только в возбужденном состоянии. В основном состоянии они диссоциируют, и поэтому их нельзя обнаружить. Люминесценция эксимеров не имеет тонкой структуры и находится в более длинноволновой области, чем испускание отдельных компонентов. Кинетический анализ кривых затухания позволяет оценить время жизни эксимера и константы скорости его образования и диссоциации. Константы скорости образования эксимера можно также определить путем измерения зависимости квантового выхода люминесценции от концентрации соединения. Величины этих констант часто близки к контролируемой диффузией константе скорости, за исключением тех случаев, когда заместители могут вызвать пространственный эффект.

Термодинамические параметры можно рассчитать из анализа температурной зависимости интенсивности люминесценции, а также другими методами. Энтальпия диссоциации эксимера пирена (ΔH) равна приблизительно 40 кДж/моль (10 ккал/моль), а энтропия диссоциации порядка 80 Дж/К (20 кал/К). Это свидетельствует о прочной связи и жесткой структуре эксимера. Эксимеры других углеводородов имеют меньшие значения энтальпии (около 20 кДж/моль = 5 ккал/моль), а энтропии диссоциации обычно того же порядка [16].

Эксимеры ароматических углеводородов имеют обычно сэндвичевую структуру с расстоянием между плоскостями молекул около 3,3Å. В пользу этого говорит тот факт, что кристаллы углеводородов, в которых молекулы расположены в виде стопы (в последней плоскости молекул параллельны), обладают флуоресценцией, очень похожей на флуоресценцию соответствующих эксимеров [61].

При простом рассмотрении волновую функцию эксимера записывают в виде:

$$\Psi(\text{эксимер}) = \alpha \cdot \Psi(MM^*) + b \cdot \Psi(M^*M) + c \cdot \Psi(MM^+) + d \cdot \Psi(M^+M)$$

Это подразумевает существование как экситонного резонанса $[MM^* \leftrightarrow M^*M]$, так и резонанса с переносом заряда $[M^-M^+ \leftrightarrow M^+M^-]$. Расчеты показывают [62], что согласия между теоретическими и экспериментальными величинами для флуоресценции эксимеров можно достичь только в том случае, если компоненты образуют сэндвичевую конфигурацию с межплоскостным расстоянием 3,0—3,6Å и если учитывают как экситонный резонанс, так и резонанс с переносом заряда.

Неароматические молекулы также могут образовывать эксимеры. Наблюдаемая фосфоресценция эксимеров указывает на то, что могут существовать как синглетные, так и триплетные эксимеры. Явления, аналогичные описанным выше для эксимеров, можно наблюдать также в растворах, содержащих смесь различных растворенных веществ $((MQ)^*)$. В этом случае говорят об образовании эксиплексов.

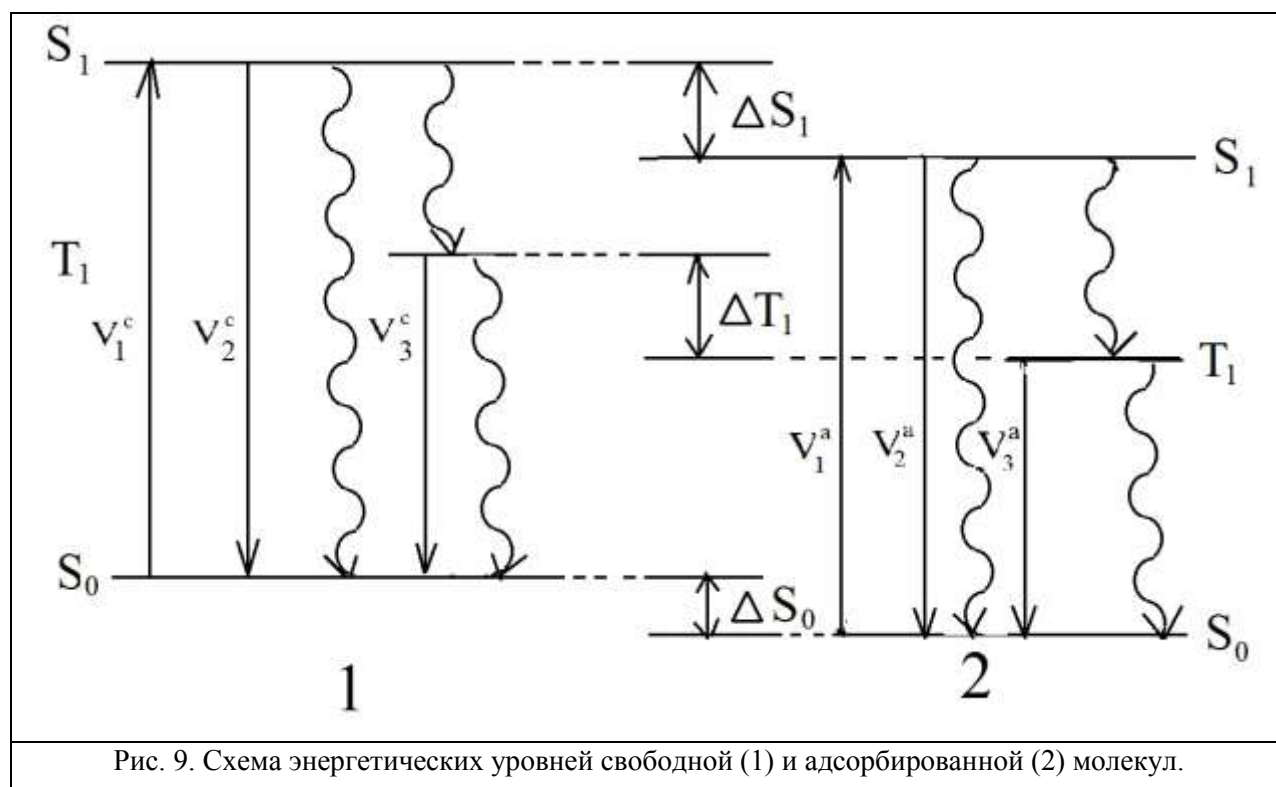
Для ряда соединений были получены результаты, согласно которым в твердом состоянии наблюдалась сильная люминесценция со значительным Стоксовым сдвигом и большим временем жизни из-за формирования эксимеров. Например, в статье [63] был описан такой тип структур для производных 2,7-дип-толуол-флуоренон (DTFO) and 2,7-бис(4-(ферт-бутилтио)фенил)-флуоренон (DSFO). Кристаллическая структура DSFO показала, что каждые две молекулы соединены друг с другом межмолекулярной водородной связью даже в основном состоянии и формируют отдельные димеры. При возбуждении димеры превращаются в эксимеры без изменения взаимного расположения молекул в них, а при распаде эксимеров обратно в димеры не возникают сил отталкивания. Таким образом, безызлучательные пути деградации энергии, существующие для обычных эксимеров, значительно уменьшены, что приводит к возникновению сильной люминесценции в твердом теле.

1.2. АДСОРБЦИЯ СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Принято разделять адсорбцию на физическую и химическую [64, 65]. К физической адсорбции относят взаимодействия поверхности с молекулой, при котором сохраняется индивидуальность адсорбированной молекулы. В этом случае силы, ответственные за адсорбцию аналогичны ван-дер-ваальсовым силам в реальных газах. При химической адсорбции молекула образует химическую связь с поверхностью [66]. Подход к рассмотрению физической и химической адсорбции принципиально различен. В теориях физической адсорбции поверхность и адсорбат рассматриваются как две независимые системы. Воздействие молекулы адсорбата на твердое тело и наоборот, трактуется как слабое возмущение.

Случай физической или "слабой" адсорбции представляет собой интерес вследствие того, что она характерна для любых молекул или радикалов, адсорбированных на поверхностях любых тел - полупроводников, диэлектриков, металлов. В этом случае адсорбированная молекула сохраняет свою индивидуальность, а фотофизические свойства изменяются вследствие изменения динамики межмолекулярного движения. Теплота физической адсорбции не превышает нескольких ккал/моль. Однако и такие слабые, неспецифические взаимодействия могут приводить к заметным спектральным изменениям. Электронные спектры поглощения, например, могут испытывать как гипсохромный (коротковолновый), так и батохромный (длинноволновый) сдвиг. Под влиянием адсорбционных сил основной и возбужденный уровни молекул смещаются (рисунок 9). Энергия основного уровня S_0 адсорбированной молекулы в соответствии с термодинамическими соображениями уменьшается, иначе будет происходить десорбция. Энергии возбужденных уровней, в зависимости от их природы, могут как уменьшаться, так и увеличиваться. В общем случае смещения будут неодинаковыми, что приводит к различным спектральным изменениям [67]

Батохромный сдвиг максимума спектра поглощения происходит у молекул сильнее взаимодействующих с поверхностью в возбужденном состоянии. В этом случае величина смещения возбужденного уровня S_1 больше величины смещения основного уровня S_0 ($\Delta E_{S1} > \Delta E_{S0}$). Гипсохромный сдвиг характерен для молекул слабее связанных с поверхностью в возбужденном состоянии ($\Delta E_{S1} < \Delta E_{S0}$).



В случае молекул обладающих большой константой скорости интеркомбинационной конверсии следует рассматривать смещения триплетного уровня T_1 . Смещение энергетических уровней имеют поляризационную природу. Оно возникает благодаря наведенной поляризации оптически более плотной поверхности дипольным моментом перехода адсорбированной молекулы. В этом случае наглядно проявляется роль границы раздела фаз, т.к. величина поляризационного эффекта зависит от электрических характеристик именно объемной фазы адсорбента - диэлектрической (ϵ) и магнитной (μ) проницаемостей. Эти чисто физические причины сдвига частот адсорбированных молекул обусловлены двумя типами взаимодействий - электростатическим и электродинамическим. Общей теории для сложных молекул в настоящее время не существует. Расчеты для колебательных частот простых молекул типа CO показывает, что в основном изменение частот обусловлено электродинамическим взаимодействием с подложкой [68, 69, 70].

Для фотопроцессов в адсорбированном состоянии кроме изменения энергии электронных уровней, большое значение имеет изменение эффективности колебательных степеней свободы. Образование связей с поверхностью изменяет динамику внутримолекулярного движения. Известно, что наложение дополнительных связей на механическую систему приводит к повышению колебательных частот [71, 72]. Также появляются новые колебательные степени свободы, соответствующие связям молекула-поверхность. По числу колебательных состояний адсорбированная молекула становится, как бы, более "многоатомной". Кроме того образование связи молекулы с поверхностью

сказывается на величинах силовых постоянных внутримолекулярных связей и вызывает изменение колебательных частот. Релаксационное уширение колебательных уровней, при их возросшей плотности, приводит к тому, что они сливаются [73]. Следствием этого является размытость, несимметричность спектров адсорбированных молекул. В некоторых случаях в электронных спектрах обнаруживаются остатки колебательной структуры свободной молекулы. Степень диффузности спектра является мерой силы связи адсорбированной молекулы с поверхностью.

Изменение скоростей колебательной релаксации приводит к изменению вероятностей излучательных и безызлучательных переходов. В общем случае фиксация молекул на поверхности уменьшает амплитуды колебаний и, как отмечал Теренин [64], адсорбированное состояние можно рассматривать как "квазизамороженный" раствор. Как правило, у адсорбатов увеличивается время жизни триплетного состояния, наблюдается флуоресценция и увеличивается вероятность фотопроцессов, протекающих с участием T_1 состояния [74].

Принципиальным отличием адсорбированного состояния, от газового, жидкого и кристаллического является изменение ядерной конфигурации молекул. Выше были рассмотрены изменения, происходящие в спектрах адсорбатов в предположении, что стехиометрия молекулы на поверхности не изменяется. Однако при адсорбции сложных молекул, обладающих вращательными степенями свободы отдельных фрагментов наблюдается их деформация в сторону компланарности. Такая деформация изменяет вероятности разрешенных переходов и вызывает появление переходов, запрещенных правилами отбора по соображениям симметрии для свободной молекулы. В зависимости от силы связи отдельных лигандов молекулы с поверхностью деформация молекулы на различных подложках может быть различной.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что активными центрами поверхности оксидов металлов в обычных условиях являются гидроксильные группы (бренстедовские кислотные центры - доноры протона), а также координационно ненасыщенные атомы металла (льюисовские кислотные центры - акцепторы неподеленной пары электронов).

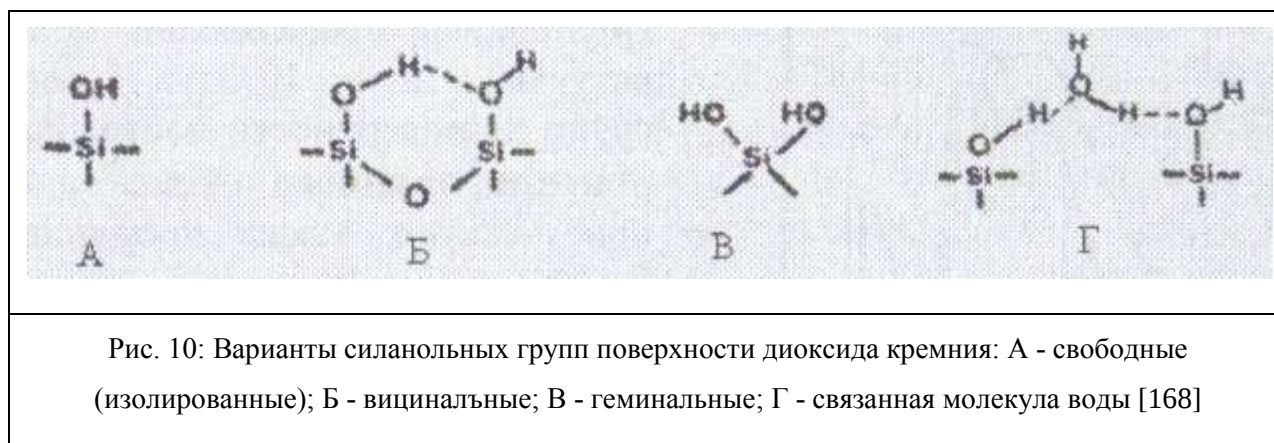
Одним из наиболее широко исследуемых неспецифических адсорбентов является диоксид кремния. Изучению взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью кремнезема посвящена обширная литература [75, 76, 77]. Изменения в спектре молекулы, происходящие при физической адсорбции, похожи на изменения, происходящие при фазовых переходах [78].

Кристаллическая решетка диоксида кремния обычных модификаций (кварц, тридимит, аморфный кремнезем и др.) состоит из соединенных вершинами тетраэдров SiO_4 , где атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода является одновременно вершиной двух тетраэдров, связывая между собой два атома кремния. Таким образом, координационное число кислорода 2 и на поверхности SiO_2 возможен только один тип ОН-групп, а именно - силанольные группы Si-OH .

Валентно-ненасыщенные атомы кремния на поверхности образуют силанольные группы различной структуры [77, 79, 80, 81]. Однако нет данных о том, что все поверхностные атомы кремния несут гидроксильные группы.

Концентрация поверхностных гидроксидов $C_{\text{ОН}}$, определенная независимыми методами, для различных образцов SiO_2 колеблется от 1,7 до 12,0 мкмоль/м² (1,0-7,2 групп ОН на 1 нм²) [77, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. Большой разброс значений $C_{\text{ОН}}$ следует отнести на счет конкретных условий эксперимента, биографии образцов и полноты удаления сорбированной воды. В работах [77, 90] указан более узкий диапазон $C_{\text{ОН}}$ (7,0-9,5 мкмоль/м²) независимо от биографии и удельной поверхности кремнеземов.

В реальных условиях атомы кремния на поверхности находятся не точно в регулярном геометрическом порядке, поэтому силанольные группы располагаются на разных расстояниях друг от друга, что сказывается на степени их взаимодействия, и, следовательно, на частотах валентных колебаний. Варианты силанольных групп поверхности диоксида кремния приведены на рисунке 10:



Расстояние между изолированными гидроксидными группами (А) составляет 0,5 нм, между протонами в силандиольных (Б) группах 0,25 нм и между протонами гидроксидов типа (В) также 0,25 нм [91]. Расчет средних расстояний между протонами гидроксильных групп из спектров ЯМР ^1H высокого разрешения для дегидратированных при 420-520 К образцов

силикагеля дал значение $R_{\text{нн}} \approx 0,55$ нм, свидетельствующее о преобладании на поверхности изолированных гидроксильных групп [92].

Адсорбционные свойства поверхности SiO_2 в настоящее время связывают со структурными гидроксильными группами. Анализ электронного распределения на модельных фрагментах поверхности кремнезема свидетельствует о наличии донорных и акцепторных центров для электронов и протонов [93]. Локализация положительного заряда на гидроксильных атомах кремния указывает на них как на возможные электроноакцепторные центры. Положительные заряды в кластерах, моделирующих структурные гексагональные полости на грани (111) кристобалита, также говорят о наличии в них полей электроноакцепторного характера. Протоноакцепторными центрами являются атомы кислорода гидроксильных групп силоксановых группировок, протонодонорными - структурные гидроксильные группы [77, 94, 95]. Учитывая большой отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы ($-0,55 \div -0,56$ а.е.) по сравнению с молекулой воды ($-0,33$ а.е.) можно заключить, что протоноакцепторные свойства гидроксильной поверхности SiO_2 преобладают над протонодонорными.

В процессах, протекающих на поверхности дисперсного диоксида кремния существенную роль играет адсорбированная вода. Гидратирование поверхности приводит к образованию центров адсорбции, которые являются комплексами воды, имеющими кластерную структуру [96].

По степени прочности различают три типа адсорбционных комплексов воды: комплекс образованный водородными связями, который обладает невысокой прочностью и разрушается при 300К; комплекс воды координационно-связанной в цис-положении относительно гидроксильной группы и удаляющийся при 470 К; комплекс координированной в транс-положении воды, который устойчив до 740К [97]. Первый комплекс характеризуется в ИК-спектре поглощения широкой полосой 3450 см^{-1} [64, 77], второй - полосой 3550 см^{-1} [98, 99], третий - поглощением у 3740 см^{-1} [100, 101]. Цис-координированная вода обладает повышенной протонодонорной способностью, транс-координированная - отчетливо выраженными электроноакцепторными свойствами [102].

Прогревая образцы SiO_2 в вакууме при различных температурах можно изменять свойства поверхности. Вакуумирование при комнатной температуре разрушает сравнительно слабые водородосвязанные кластеры [103, 104] и получающаяся поверхность будет обладать и электроноакцепторными и протонодонорными центрами. Тренировка при

470K удаляет цис-комплексы воды и поверхность SiO_2 приобретает электроноакцепторные свойства.

Следует отметить, что сила адсорбционных центров как гидроксильной, так и гидратированной поверхности диоксида кремния не очень велика, порядка 20 - 25 кДж/моль. Поэтому она считается нейтральной для химически неактивных молекул адсорбатов, а ее акцепторные или донорные свойства проявляются при их фотовозбуждении. Пространственное соответствие между гексагональными структурами, обычными для льда и поверхности кремнезема [105 , 106] приводит к тому, что послесорбция воды на дегидратированную поверхность, содержащую адсорбаты, приводит к вытеснению их с первоначальных центров адсорбции. При гидратации вода "подлезает" под адсорбированные молекулы, стараясь достроить кристаллическую структуру диоксида кремния.

Как уже можно увидеть, важной характеристикой поверхностных гидроксильных групп, определяющей их свойства как центров адсорбции молекул, является протондонорная способность, т.е. способность переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. Для определения кислотной силы ОН-групп существует несколько методов, из которых одним из самых удобных является метод ИК спектроскопии поглощения.

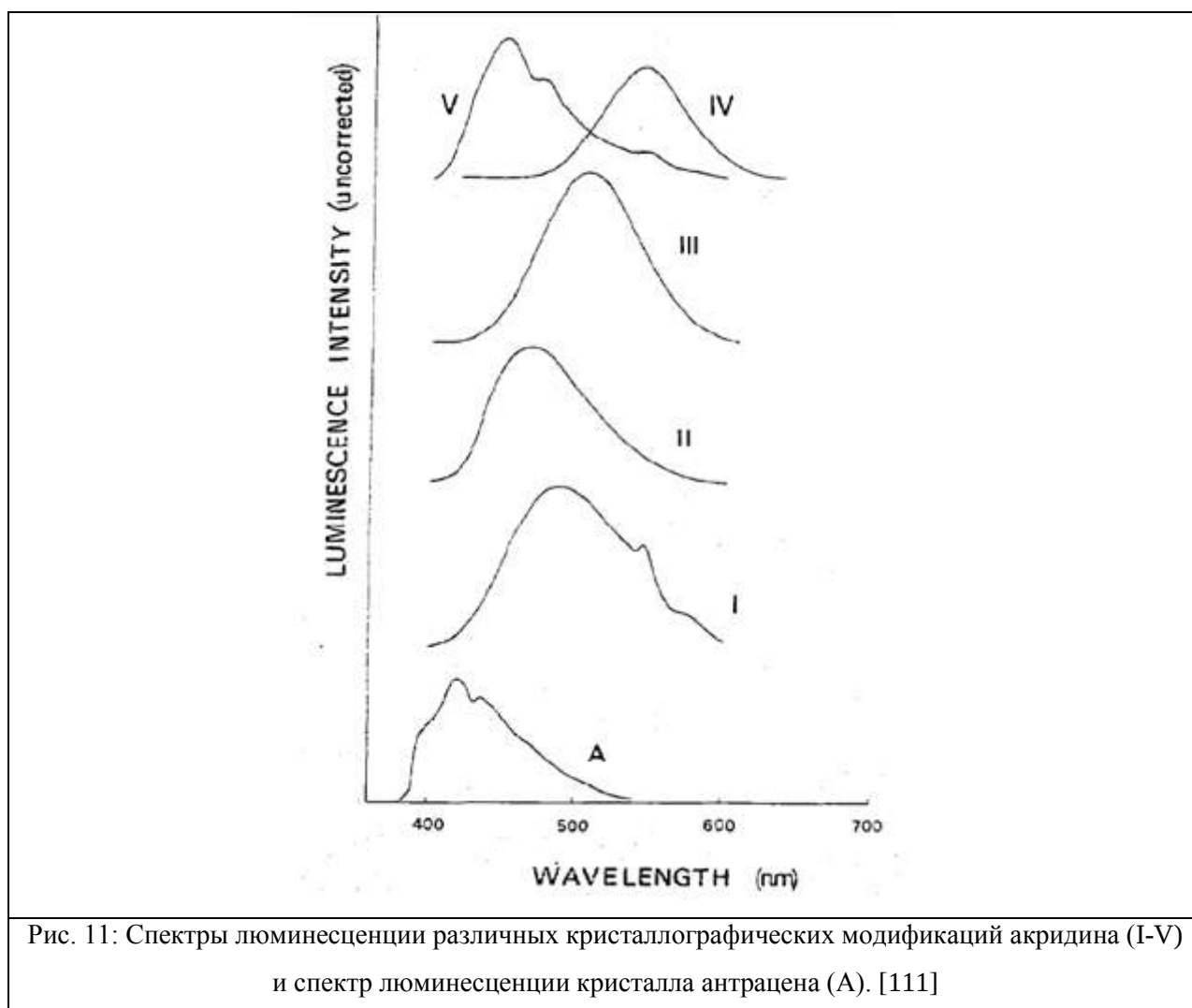
Измерения частоты и относительных интенсивностей полос поглощения ароматических молекул (бензола, нафталина, фенола и др.), адсорбированных на кремнеземе показали, что плоскость ароматического кольца располагается параллельно поверхности [107, 108].

В работе [109] были рассмотрены спектры акридина адсорбированного на мелкодисперсных видах диоксида кремния: силикагель SG и аэросил AS. Полученные авторами данной работы результаты были трактованы как протонирование акридина, при этом большое значение придавалось вкладу фотовозбуждения в данный процесс.

1.3. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ АКРИДИНА

1.3.1. Люминесценция чистых кристаллов акридина I – V

В литературе описано пять различных кристаллографических модификаций акридина (акридин I - V) [110, 111, 112]. При этом была замечена тесная связь между спектрами люминесценции кристаллов и упаковкой молекул в элементарных ячейках. Спектры люминесценции всех пяти модификаций кристаллического акридина приведены на рисунке 11 вместе со спектром люминесценции кристаллов антрацена.



Были проведены обширные исследования кристаллографической структуры всех пяти модификаций акридина [113, 114, 115, 116], в результате которых были получены полные данные о структуре для двух форм акридина — II и III — и данные о параметрах ячейки и свойствах симметрии для I, III и IV, которые приведены в таблице 1:

Таблица 1: Размеры ячеек и пространственные группы кристаллов акридина [111]

Модификация	Размеры элементарной ячейки					Пространственная группа
	$a/\text{нм}$	$b/\text{нм}$	$c/\text{нм}$	β	Z	
Акридин I	1,755	2,660	0,893	-	16	$Pnca$
Акридин II	1,634	1,890	0,608	$95^\circ 5'$	8	$P2_1/a$
Акридин III	1,141	0,599	1,369	$98^\circ 48'$	4	$P2_1/n$
Акридин IV	1,575	2,943	0,62	-	12	$P2_12_12_1$
Акридин V	1,637	0,595	3,001	$141^\circ 20'$	8	Aa

Акридин V характеризуется мономерной структурой, тогда как акридина III (рисунок 12) состоит из дискретных антипараллельных пар, обладающих эксимерной люминесценцией. Две различные молекулярные пары акридина составляют структуру акридина II (рисунок 13), которая также обладает эксимерной люминесценцией, заметно смещенной в длинноволновую область относительно молекулярного уровня люминесценции и обладающей поляризацией.

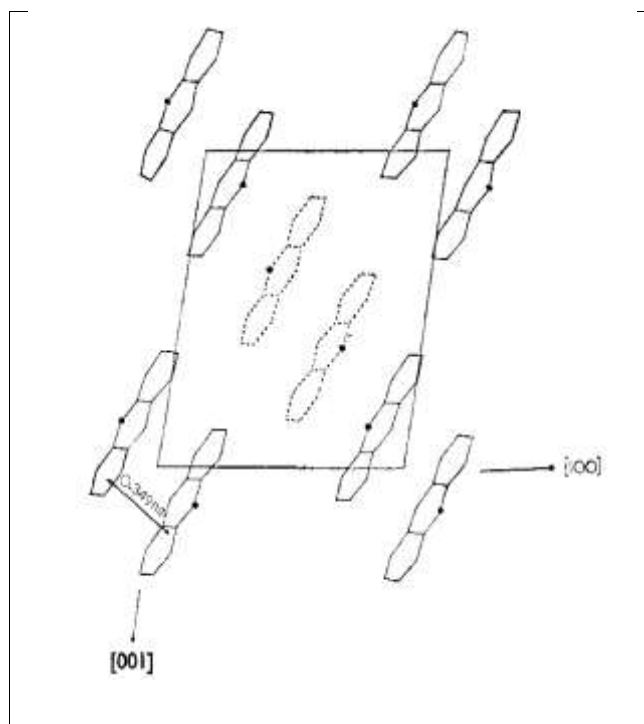


Рис. 12: Схема проекции кристаллических структур акридин III, показывающих расположение молекулярных пар [110, 111].

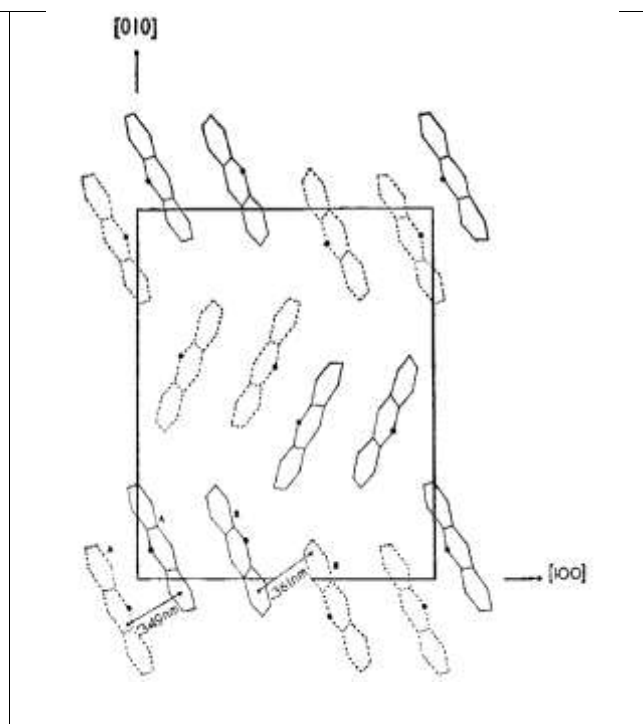
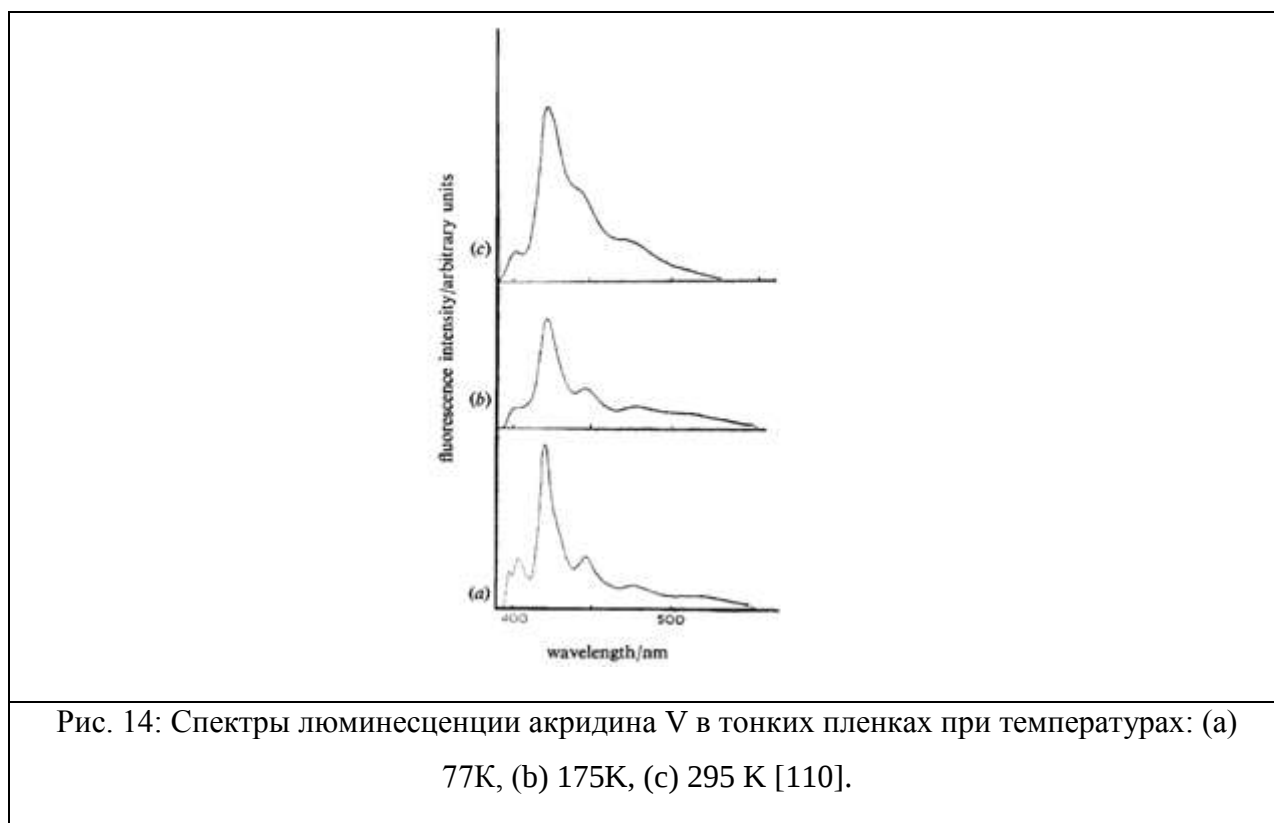


Рис. 13: Схема проекции кристаллических структур акридин II, показывающих расположение молекулярных пар [110, 111].

Отдельно мономерная люминесценция акридина V при различных температурах приведена на рисунке 14. Сходство между спектрами люминесценции кристаллов акридина и

антрацена и их температурной зависимости является убедительным доказательством того, что флуоресцентный переход в акридине имеет π - π^* характер. Кроме того, приблизительные значения энергии активации, рассчитанные для изменения температуры двух спектров очень похожи, ≈ 500 и ≈ 50 см^{-1} соответственно, для высоких и низких температурных интервалов. Более высокая энергия активации приводит к заселению второго триплетного состояния в антраcene, который, как известно, лежит ≈ 580 см^{-1} над S_1 . Это предполагает наличие похожего состояния в молекуле акридина, и действительно рассчитанное T_3 состояние, равное $25\,500$ см^{-1} , может соответствовать этому. Тем не менее, трудно экспериментально найти этот уровень энергии напрямую.



Флуоресценция акридина III, широкая и диффузная при комнатной температуре (295 K), при понижении температуры заметно сужается и немного сдвигается в сторону меньших энергий (рисунок 15). Сдвиг максимума по отношению к 0-0 переходу ($25\,030$ см^{-1}) составляет ≈ 5000 см^{-1} , и это значение вместе с указанными характеристиками свидетельствует об эксимерной люминесценции. Измерение времени затухания люминесценции при комнатной температуре может быть аппроксимировано суммой двух экспоненциальных членов, которые указывают на два времени жизни: 11 и 40 нс.

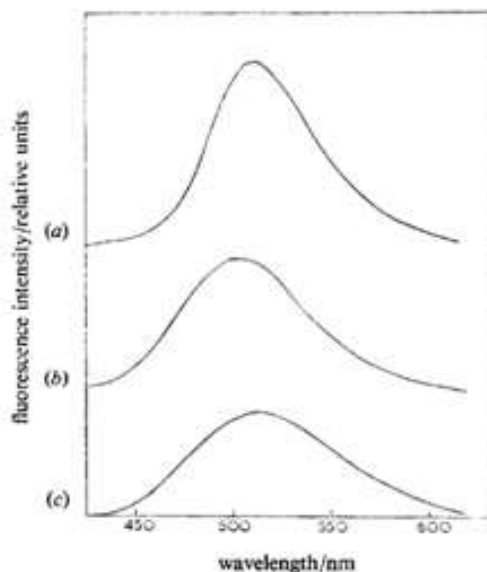


Рис. 15: Спектры люминесценции кристаллов акридина III при температурах: (a) 77K, (b) 210K, (c) 295K

Рисунок 13 схематически изображает структуру кристалла акридина II в проекции на ось (001). Молекулы расположены в двух типах пар, которые различаются по отделяющим их расстояниям и по степени перекрытия их молекулярных плоскостей. Действительно, пары молекул идентичных по расположению можно наблюдать и в акридине III (рисунок 12). Спектры люминесценции и измерения времени жизни данных кристаллов акридина были рассмотрены в свете этой кристаллографической информации. Известно, что различные расположения в упаковке кристаллических твердых тел изменяют эксимерные свойства излучения [117,118, 119, 120, 121, 122, 123, 124]. Флуоресцентное излучение монокристаллов акридин II нормальных к (001) имеет две поляризации при различных температурах (рисунок 16). Видно, что при минимальной поляризации и температуре 293K максимум излучения расположен на ~ 450 нм, тогда как при максимальной поляризации разрешаются два пика на ~ 445 нм и ~ 475 нм. Разница между спектрами вдоль двух кристаллографических осей и свидетельствует о разной поляризации эксимерных пар акридина II.

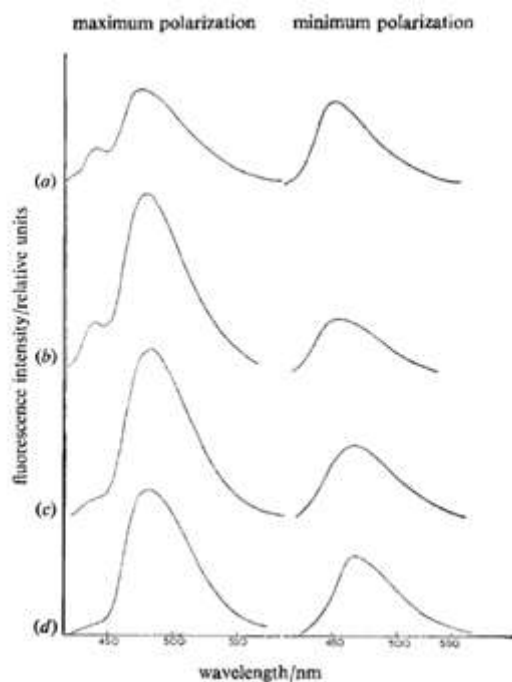


Рис. 16: Спектры люминесценции акридина II при температурах: (a) 293K, (b) 200K, (c) 125K, (d) 77K, поляризованной вдоль кристаллографических осей a и b . Вращение поляризации b/a 1.78.

В работе [112] была получена схема расположения энергетических уровней эксимеров, входящих в состав кристалла акридина II (рисунок 17):

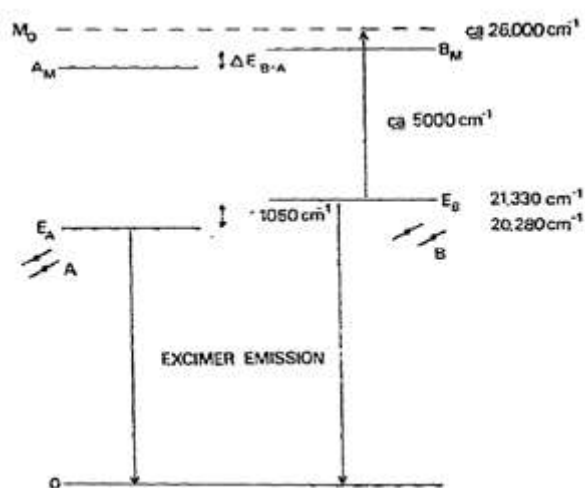


Рис. 17: Схематическое изображение энергетических уровней, связанных с эксимерным излучением отдельных пар молекул акридина в кристаллах акридина II [112].

1.3.2. Образование водородной связи в примесных и смешанных поликристаллах акридина

В ряде работ описан перенос протона к акридину в примесных поликристаллах [125, 126]. В статье [126] представлены расчеты энергии упаковки смешанного кристалла акридина (в качестве примеси) встроенного в кристалл флуорена (матрица). Согласно полученным результатам были полученные данные, указывающее на то, что в данной системе появляется радикальная пара: акридиний-флуоренил, образованная после фотохимического переноса протона. Эксперименты показали, что из двух стереохимически различных ориентаций, доступных для акридина в кристаллической решетке флуорена, одна оказывается выгоднее, а именно ориентация, в которой атом N акридина примыкает к метиленовой группе флуорена, что может приводить к формированию N...H-C водородной связи. Расчеты энергии упаковки в объемном кристалле дают слишком мало энергетической выгоды для объяснения этого предпочтения. Предполагается, что условия на растущей грани кристалла определяют ориентацию молекул акридина и то, как они включаются в кристаллическую решетку.

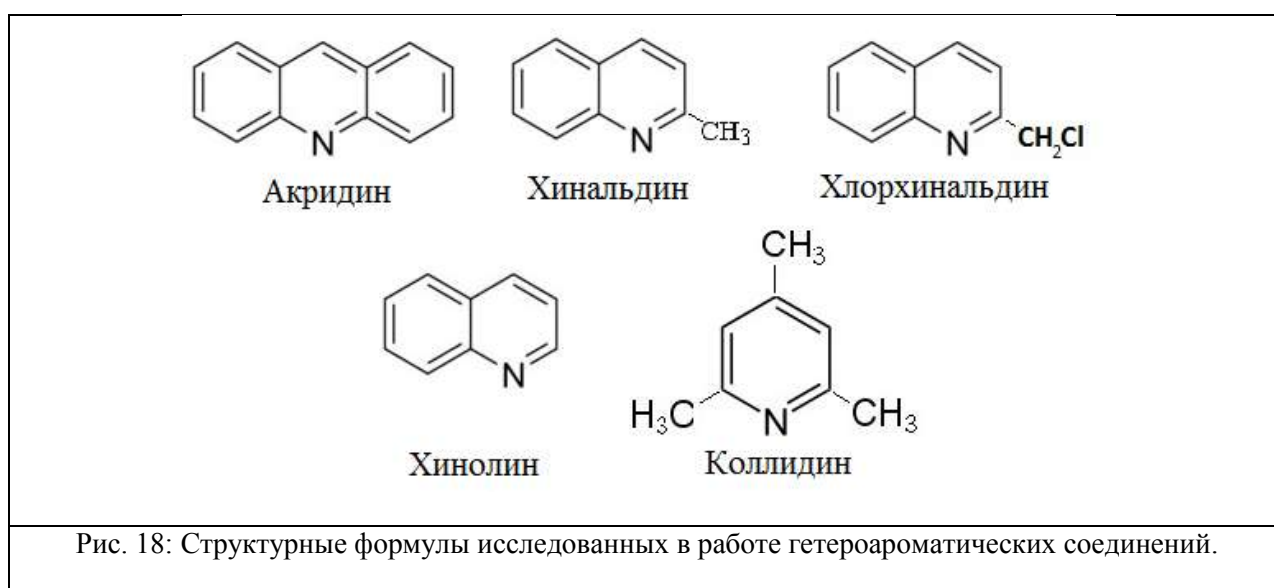
Другие твердотельные комплексы акридина с образованием водородной связи описаны в работе [125]. Сокристаллизация акридина (1) и таких конфигурационных изомеров как цис,транс-муконовая кислота (а) и транс,транс- муконовая (b), или фумаровая (с) и малеиновая (d) кислотами обеспечивают паразитально различные способы упаковки и, как следствие, свойства кристаллов. Рациональное объяснение для этих супрамолекулярных структур было дано в работе на основании молекулярной геометрии входящих в их состав синтонов. Сокристаллизация акридина с (b), (с) или терефталевой (е) кислотой дают нейтральные составляющие, стабилизированные водородной связью с синтоном 1. А в супрамолекулярных структурах акридина с (а), (d) и ацетилендикарбоновой кислотой акридин оказывается протонированным (синтон II). Модель упаковки $1^+ \cdot a^-$ была предположена на основании соответствующей супрамолекулярной структуры кислот с обычной ионной водородной связью (антипараллельные молекулы акридиния, стабилизированные π - π -взаимодействием и ионной водородной связью с карбоксильными группами кислоты). Ацетилендикарбоновая и цис,транс-муконовая кислоты содействуют формированию антипарралельной π -стекинг агрегации акридиния, стабилизированной альтернативными водородными связями с двумя бесконечными анионными цепями дикарбоновых кислот, которые также испытывают водородную связь по типу «голова к хвосту». Из-за своей различной структуры и геометрии b, c, d, e формируют менее однородную упаковку с 1. Фумаровая и транс, транс-муконовая кислота предоставляю 2:1 нейтральные сокристаллы с параллельными кольцами акридина, которые стабилизированы

π - π -взаимодействием, в то время как терефталевая кислота содействует ассоциации антипараллельных димеров акридина для формирования различных одномерных сеток. Напротив, (d) оказывается под действием внутримолекулярной водородной связи, которая оставляет только одну доступную карбоксильную группу для формирования 1:1 ионной супрамолекулярной структуры с 1.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В работе использовались следующие соединения марки ALDRICH со степенью чистоты 98 – 99,8%: акридин, 2,4,6-триметилпиридин (коллидин), хинолин, 2-метилхинолин (хинальдин), 4-хлор-2-метил-хинолин (4-хлорхинальдин) (рисунок 18), трифторуксусная кислота (TFA) ($pK=0,05$), дихлоруксусная кислота (2ClAA) ($pK=1,37$), хлоруксусная кислота (ClAA) ($pK=2,65$), уксусная кислота (AA) ($pK=4,80$), гексафторпропанол ($pK=9,75$), перфтортертбутанол (PFTB) ($pK=7,05$).



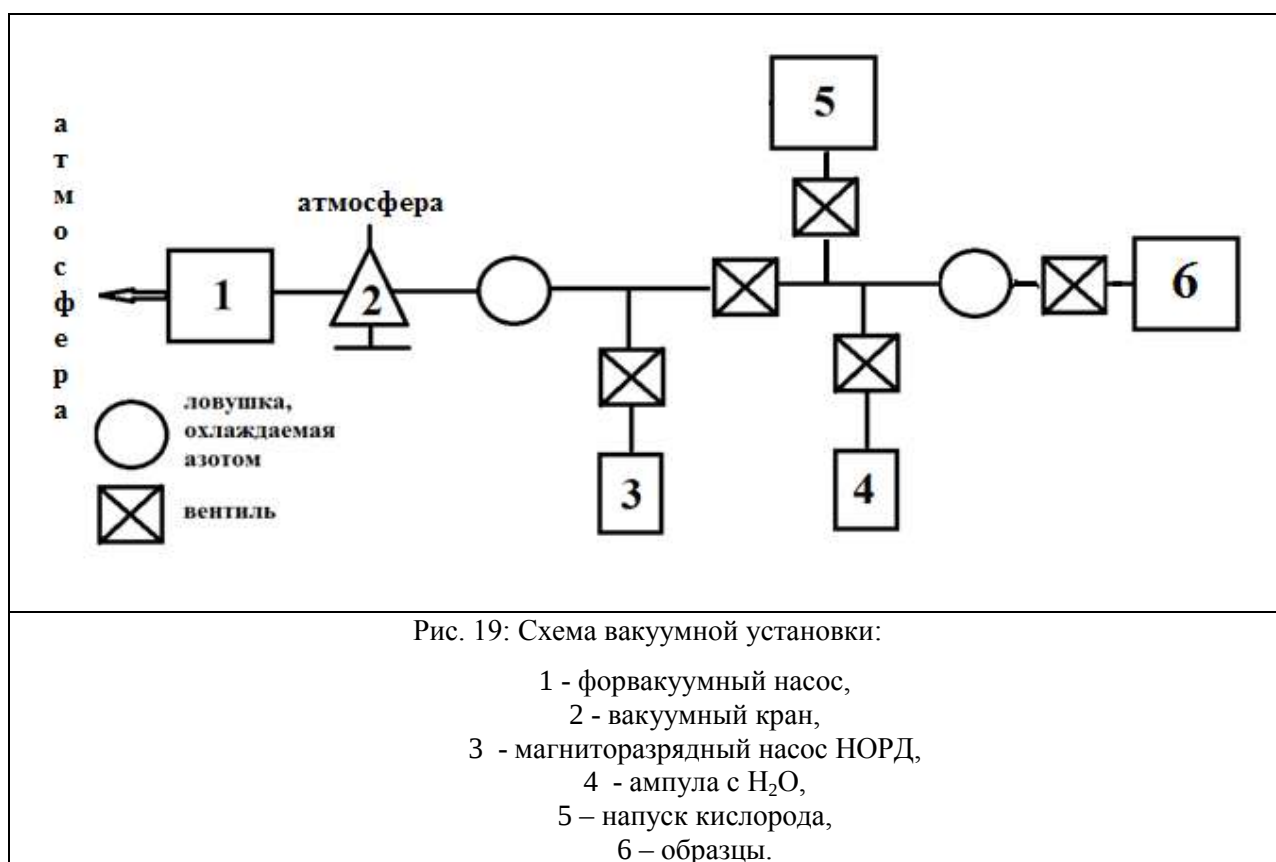
Также в работы были использованы: этанол ($pK=15,24$) ОСЧ, дихлорметан (CH_2Cl_2) ХЧ и дистиллированная вода. Использованный спирт ($H(CF_2)_4CH_2OH$) был синтезирован на химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета.

Акридин дополнительно очищался от примесей сублимацией в вакууме и путем вакуумной перекристаллизации.

В качестве адсорбента служил диоксид кремния МСМ-41 (с порами от 4 до 20 нм) производства ALDRICH. Предварительно диоксид кремния очищался под высоким вакуумом (10^{-5} Па) в течение 18 часов при температуре 420К.

2.2. ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА

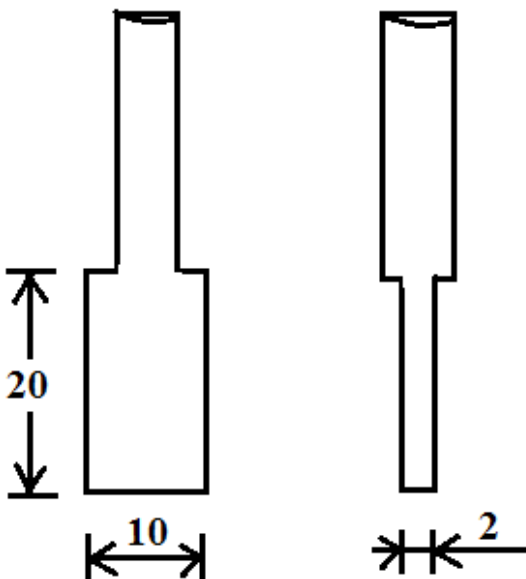
Нами была сконструирована вакуумная система, обеспечивающая возможность тренировки адсорбента при температуре до 420K и приготовления образцов в вакууме при давлении 10^{-6} Па. Схема установки представлена на рисунке 19. Необходимый вакуум обеспечивается магниторазрядным ионсорбционным диодным насосом типа НОРД. Предварительное разрежение создавалось малошумящим пластинчато-роторным форвакуумным насосом НМВ 1-2 со скоростью откачки не менее 1 л/с, отделенной охлаждаемой ловушкой от остальной части установки с целью предотвращения загрязнения ее парами масла.



В системе в качестве запирающих устройств использовались металлические бесшмазочные вентили, изготовленные из нержавеющей стали с медными уплотнениями. При вакуумных тренировках объем в целом, включая все вентили, прогревался при температуре $200^{\circ}C$, так как известно, что не только образец, но и все детали вакуумной установки должны подвергаться тщательной дегазации и очистке.

Охлаждаемые жидким азотом ловушки в сочетании с прогреваемыми металлическими вентилями позволяют избавиться от присутствия паров посторонних соединений в рабочем объеме. Такая вакуумная система дает возможность легко получать необходимый для работы вакуум ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ Па) и в рабочем объеме ($p = 1 \div 5 \cdot 10^{-5}$ Па).

Для кювет использовалось увиолевое стекло, пропускающее ультрафиолетовый свет с 230 нм (рисунок 20). Кюветы припаивались к трубкам из молибденового стекла для дальнейшего их соединения с вакуумной системой через «перетяжку» (рисунок 21).

	
Рис. 20: Кюветы для образцов из увиолевого стекла для измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции.	Рис. 21: «Перетяжка», через которую кюветы с образцами соединялись с вакуумной установкой.

2.3. ОЧИСТКА АДСОРБЕНТА

Вакуумная тренировка адсорбента, заключающаяся в его прогреве при разрежении (10^{-4} Па и ниже) при высоких температурах (400°C и выше), проводимая для очистки поверхности, не способна обеспечить полного удаления адсорбированных органических молекул. Часть молекул "улетает", часть разлагается на поверхности, вплоть до обугливания [127, 128]. При напуске под освещением на такой образец кислорода с поверхности при $T = 200^{\circ}\text{C}$ в основном выделяются CO и CO_2 . Поэтому мы использовали следующую методику очистки поверхности окисного адсорбента, которая дает хорошие результаты [128]. Непосредственно перед откачкой образцы адсорбента прогревались при $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ на воздухе для удаления капиллярно-конденсированной воды в течение 1,5 - 2 часов. Затем проводилась 2-3 часовая тренировка в атмосфере кислорода ($5\div 7\cdot 10^4$ Па). Последующая прокалка при той же температуре в течение 1-2 часов осуществлялась в вакууме. Затем образец повторно прокаливался 2-4 часа снова в кислороде для дожигания органики. Последней стадией тренировки был прогрев в вакууме ($p = 1\div 5\cdot 10^{-5}$ Па) в течение 3-4 часов. Очищенный таким образом адсорбент обладал достаточно чистой поверхностью. При облучении его мягким ультрафиолетовым светом ($\lambda \leq 300$ нм) не было замечено десорбции газов и воды. Большие количества кислорода, необходимые для предварительной прокалки образцов получались испарением жидкого кислорода и дополнительно осушались в U-образной ловушке. Малые количества кислорода получались непосредственно в установке термическим разложением при 200°C вакуумно-тренированного при температуре начала разложения (130°C) KMnO_4 или CuO и пропускались к образцу через U-образную ловушку, охлаждаемую жидким кислородом.

2.4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для проведения серии экспериментов с растворами был приготовлен раствор акридина в дихлорметане с $C(\text{акридина}) = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/литр}$. Затем данный раствор по очереди отдельно титровался карбоновыми кислотами и спиртами в 5 мл кюветах. Конечные концентрационные соотношения акридина и доноров протона для каждого конкретного случая приведены в работе.

При изучении концентрационных эффектов были приготовлены растворы акридина в дихлорметане с концентрациями от $0,5 \text{ моль/л}$ до $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Растворы были приготовлены в стандартной 5 мл кювете. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, США). Спектры поглощения растворов – на спектрометре Панорама (Lumex, Россия). Кроме того был приготовлен раствор акридина в дихлорметане с концентрацией 1 моль/литр в 1 мм кювете для измерения спектра люминесценции от поверхности кюветы.

Акридин адсорбировался в вакууме в темноте (3 образца) и на свету (3 образца). После адсорбции акридина в вакууме в два образца (один, приготовленный на свету, и один – в темноте) были добавлены пары воды.

Также акридин был адсорбирован на поверхность диоксида кремния из раствора в дихлорметане. Раствор заливался в кювету с очищенным адсорбентом и затем растворитель удалялся многочасовым прогревом в атмосфере.

При приготовлении протонированной формы акридина в качестве аниона использовались тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат (BARF^-) и тетрафторборат (BF_4^-). Соль $[\text{акридин-H}]^+ \text{BARF}^-$ была получена следующим образом: эквимольные количества акридина и NaBARF перемешивались в 10 мл воды с добавлением нескольких капель 37%-ного водного раствора HCl в течение 12 часов при температуре 330 К. Затем соль $[\text{акридин-H}]^+ \text{BARF}^-$ осаждалась, отфильтровывалась, промывалась водой и высушивалась в вакууме.

Поликристаллы триазола с примесью акридина были приготовлены путем плавления смеси порошков данных соединений с относительной молярной концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ при температуре 120°C .

2.5. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

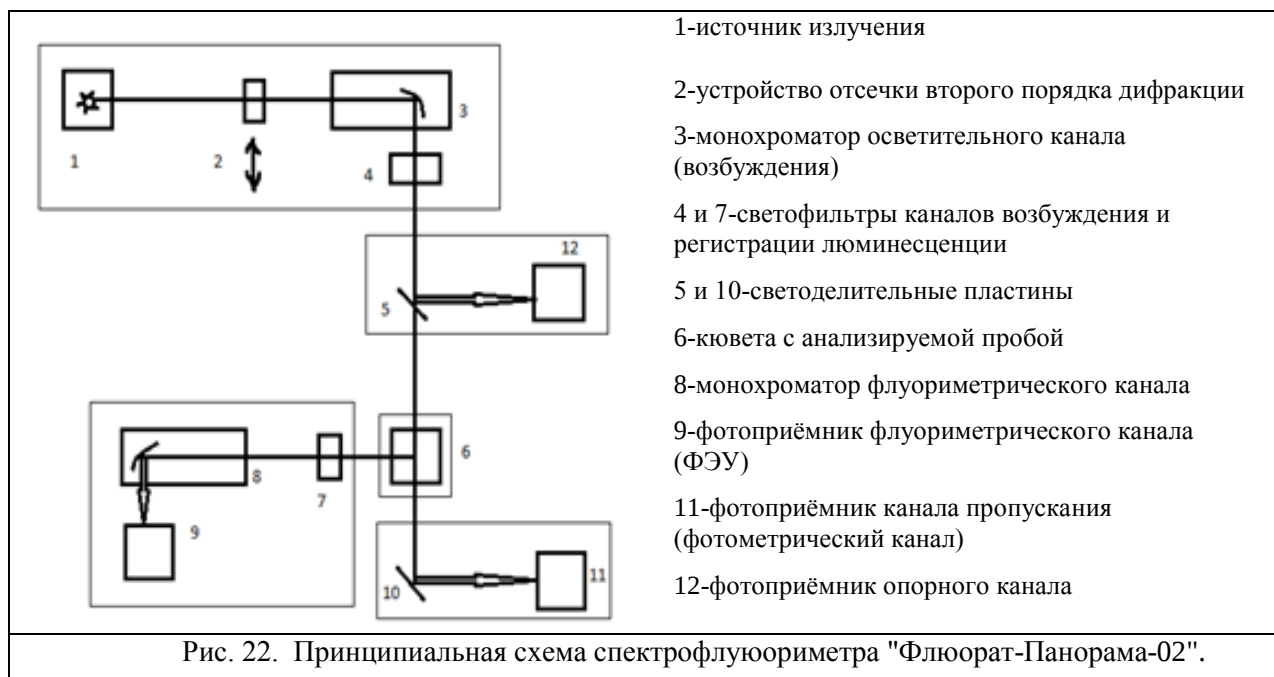
Измерения проводились на следующих приборах:

- Спектрофотометр UV-Probe 3600 (Shimadzu, Япония),
- Спектрофотометр Luminescencespectrometer «LS 50B»,
- Спектрофлуориметр UV-visible Spectrophotometer «Cary 50 bio»,
- Спектрофлуориметр "Флюорат-Панорама-02" (Люмэкс, Россия),
- Спектрофлуориметр Cary Eclipse - Cary Eclipse (Varian, Австралия),
- Времена жизни люминесценции (нс диапазона) регистрировались также с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа с возможностью временного анализа люминесценции MicroTime100 (PicoQuant, Германия).

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Измерение спектров поглощения поликристаллов акридина и $[\text{акридин-H}]^+\text{BARF}^-$ проводилось на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония) через спектры диффузного отражения с использованием интегрирующей сферы. Поглощение образцов было посчитано с использованием функции Кубелки-Мунка.

Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 22 на примере устройства спектрофлуориметра "Флюорат-Панорама-02" (Люмэкс, Россия), который имеет два канала измерения: флуориметрический и фотометрический.

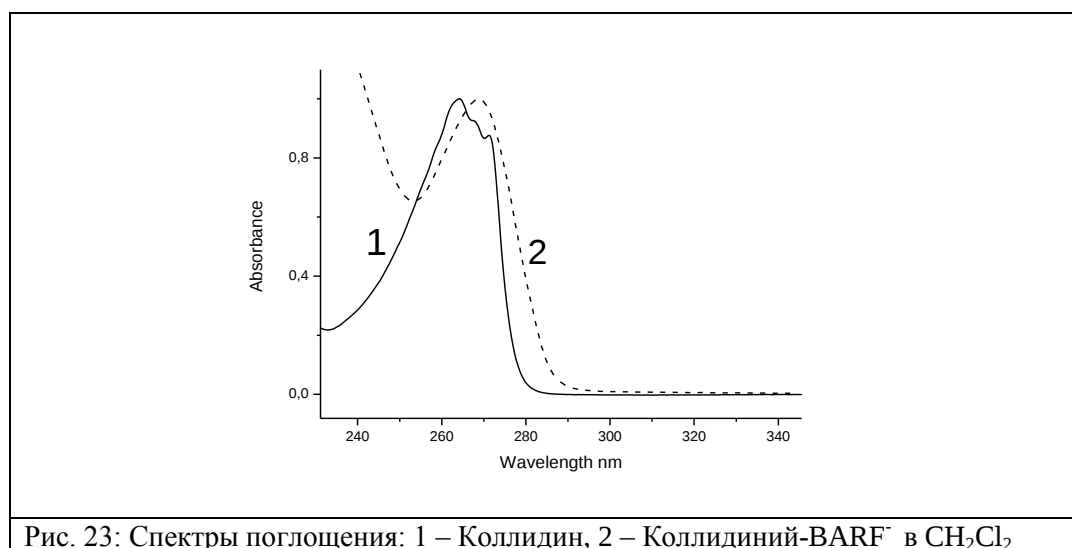


ГЛАВА 3: ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ АКРИДИНА В РАСТВОРАХ

3.1. ПРОТОНИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В РАСТВОРАХ

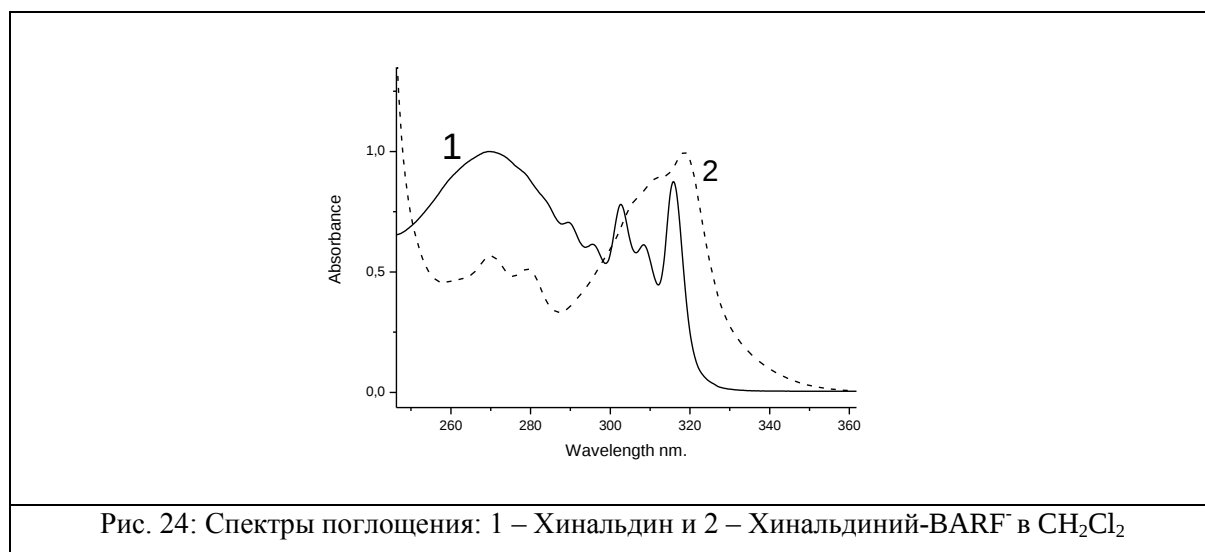
Как известно из литературных данных [16, 52, 129, 130], ряд ионных и нейтральных соединений испытывают резкое смещение спектра поглощения при изменении кислотности водного раствора, и используются, поэтому, в качестве индикаторов pH раствора. Так как основной целью настоящей работы является исследование водородной связи методами электронной и люминесцентной спектроскопии, перед проведением серии экспериментов с исследованием водородосвязанных комплексов, были исследованы акридин, хинолин, хинальдин, хлорохинальдин и колидин и их протонированные формы спектральными методами. Задача данного эксперимента – выбор гетероароматического соединения с наиболее значительными изменениями спектра поглощения при присоединении протона.

Спектры поглощения исследованных соединений лежат в ультрафиолетовой области спектра и в большей или меньшей степени перекрываются со спектрами их протонированных форм. Полоса спектра поглощения коллидина, расположенная в области 225–280 нм, имеет плохо разрешенную вибронную структуру. Спектр протонированной формы коллидина отличается от спектра исходного соединения неразрешенностью колебательной структуры и появлением поглощения в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Длинноволновый край полосы поглощения смещается с 278 нм до 285 нм. Перераспределение интенсивностей колебательных полос поглощения приводит к длинноволновому смещению максимума спектра: максимум поглощения коллидина лежит у 264.2 нм, а его протонированной формы – у 268.8 нм. (рисунок 23).



Спектр поглощения хинальдина расположен в области 250–325 нм и имеет два максимума у 270 и 315 нм соизмеримой интенсивности. В длинноволновой части колебательная

структура спектра хорошо разрешена, две наиболее интенсивные вибронные компоненты которой расположены у 305 и 315,8 нм. Коротковолновая часть спектра (250–290 нм) представляет собой бесструктурную полосу (рисунок 24). При протонировании хинальдина спектр поглощения существенно изменяется. Происходит перераспределение интенсивности – интенсивность поглощения коротковолновой части спектра в области 250–290 нм значительно уменьшается, наиболее интенсивной становится длинноволновая полоса с максимумом у 318,8 нм. Разрешение колебательной структуры длинноволновой полосы значительно ухудшается. Край полосы поглощения смещается в красную сторону до 350 нм, появляется поглощение короче 260 нм.



Спектр поглощения хлор-хинальдина отличается от спектра хинальдина соотношением интенсивностей пиков и худшим разрешением колебательной структуры длинноволновой части спектра, в которой наблюдается лишь две вибронные полосы (рисунок 25). Спектр поглощения протонированной формы хлор-хинальдина практически совпадает со спектром протонированного хинальдина. Как и для всех рассмотренных ранее соединений, появляется поглощение в коротковолновой и длинноволновой областях. В области от 250 до 300 нм при протонировании падает интенсивность поглощения, а длинноволновый край поглощения смещается с 326 до 355 нм.

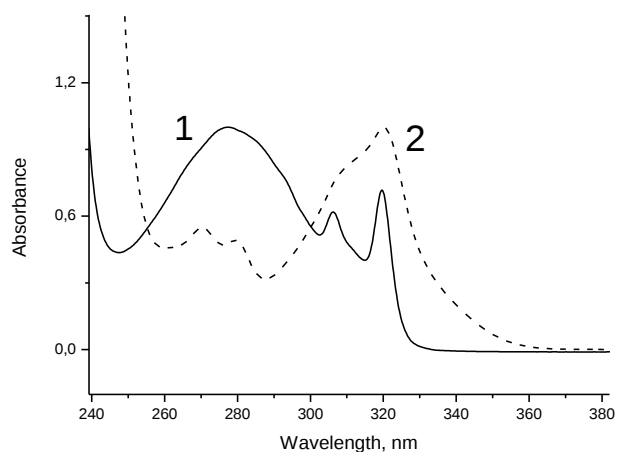


Рис. 25: 1 – Хлор-хинальдин и 2 – Хлор-хинальдиний-BARF⁻ в CH₂Cl₂

Спектр поглощения акридина расположен в более длинноволновой (300–390 нм) области, чем спектры остальных исследованных соединений. Он обладает разрешенной колебательной структурой (рисунок 26). При протонировании акридина в спектре поглощения происходят следующие изменения: появляется длинноволновая, широкая, малоинтенсивная полоса поглощения в области от 380 до 455 нм, растет поглощение в коротковолновой (короче 290 нм) части. Значительно изменяются интенсивности вибронных переходов: уменьшается интенсивность поглощения в области 305–350 нм и исчезает полоса с максимумом у 377 нм.

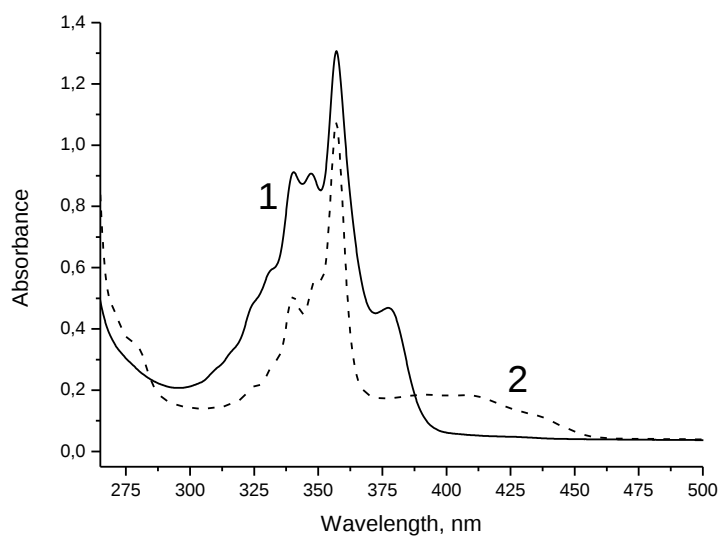
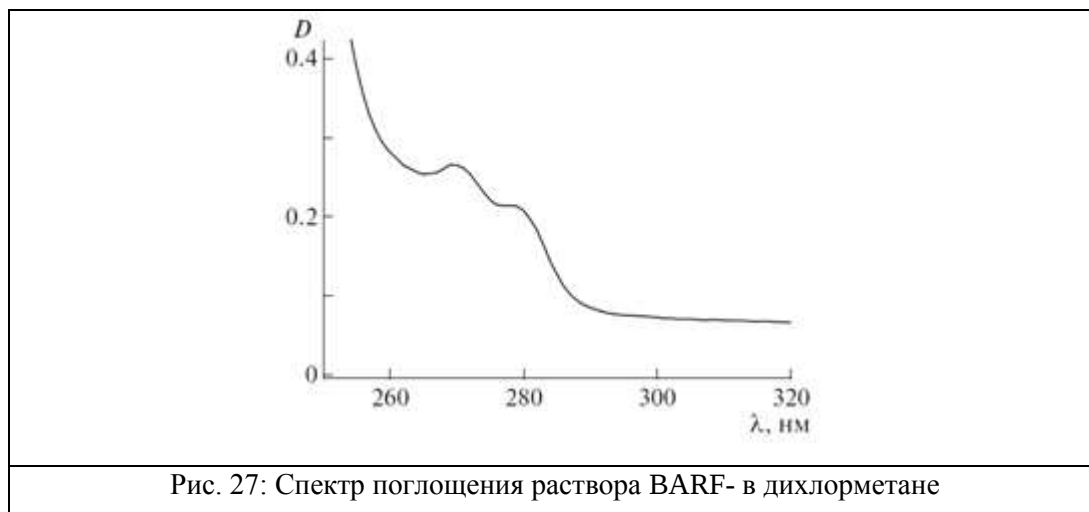
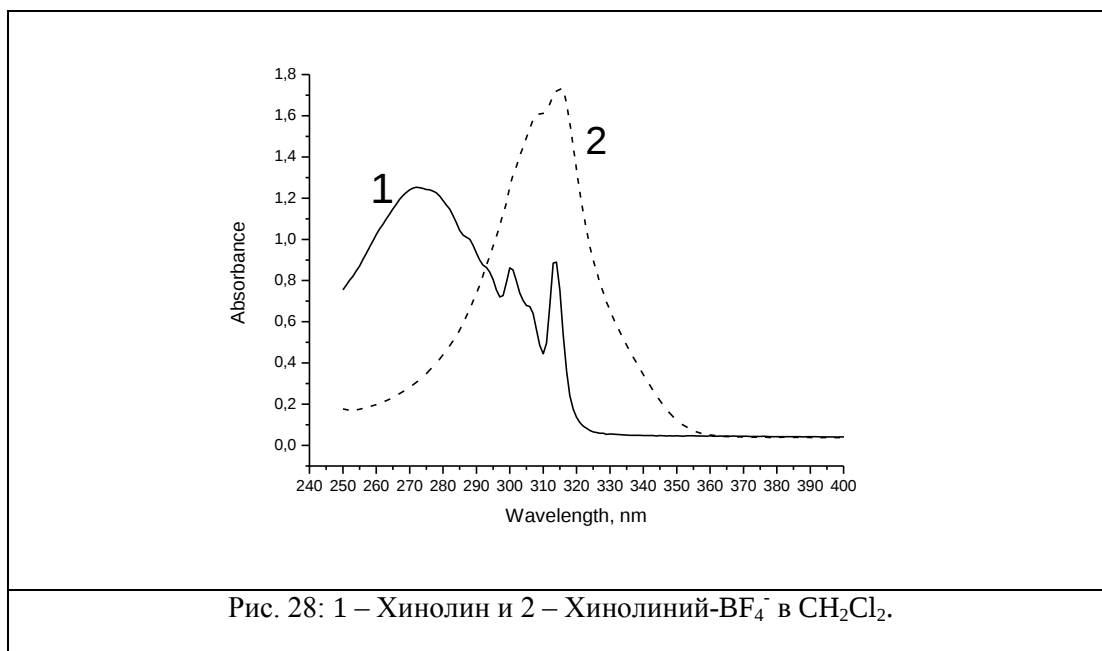


Рис. 26: Спектры поглощения: 1 – Акридин и 2 – [акридин-Н]⁺ BARF⁻ в CH₂Cl₂

В спектрах всех исследованных протонированных форм соединений наблюдается проявление поглощения противоиона BARF^- , расположенное в области 260–290 нм (рисунок 27).



Таким образом, все приведенные выше спектры протонированных форм представляют собой суперпозицию спектров поглощения исходных соединений и противоиона BARF^- . С целью проверки принадлежности указанных полос поглощению противоиона были получены спектры протонированной формы хинолина с противоионом BF_4^- , который не поглощает в исследуемой области длин волн (рисунок 28).



При протонировании хинолина наблюдаются те же изменения спектра, что и у других исследованных соединений, но в спектре отсутствуют две полосы, обусловленные поглощением противоиона BARF^- , так как в данном случае нами был использован другой противоион.

Полосы поглощения ионов гетероциклов по сравнению с поглощением не протонированных молекул характеризуются батохромным сдвигом, большей шириной и интенсивностью и бесструктурностью длинноволновой полосы поглощения [131]. В нашем случае для хинальдина и хлор-хинальдина протонирование вызывает уменьшение интенсивности коротковолнового (λ 270 нм) поглощения и улучшение разрешения его вибронной структуры. В спектре акридиния (катиона акридина) происходит сужение спектра – максимум у 377 нм исчезает, а интенсивность коротковолновых полос уменьшается. Также при протонировании акридина появляется новая длинноволновая полоса с максимумом у 410 нм.

Наблюдаемое перераспределение интенсивностей переходов, составляющих колебательную структуру, говорит, в соответствии с принципом Франка-Кондона, об изменении эффективного внутримолекулярного межъядерного расстояния при протонировании исследованных молекул. Лучшее разрешение колебательной структуры коротковолновой полосы свидетельствует о неизменности эффективного расстояния в состоянии S_2 , а бесструктурность длинноволновой полосы – об увеличении эффективного расстояния в состоянии S_1 .

Увеличение интенсивности полос поглощения при протонировании можно объяснить следующим образом. В неполярных растворителях у хинолина, хинальдина и 4-хлорхинальдина низшие синглетные $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ - состояния совпадают [17]. Поскольку дихлорметан является слабополярным растворителем ($\epsilon \approx 9$), $\pi\pi^*$ -состояния этих молекул находятся несколько выше $\pi\pi^*$ -состояний. Низшее синглетное состояние является α -состоянием по классификации Клара [132]. Интенсивность этого перехода тем меньше, чем точнее совпадение разностей орбитальных энергий (LUMO + 1)-HOMO и LUMO-(HOMO-1), поскольку α -состояние описывается разностью соответствующих однократно-возбужденных конфигураций [133, 134]. В случае соответствующего ароматического углеводорода – нафталина – такое совпадение обусловлено альтернантностью углеводорода. Азазамещение вызывает некоторое несовпадение этих разностей и, как следствие, увеличивает интенсивность этого состояния по сравнению с углеводородом. При протонировании воздействие со стороны заряженного протона вызывает значительно больше возмущение и приводит к еще большему увеличению интенсивности данной полосы [135]. Подобный механизм, вероятно, действует и в случае коллидина.

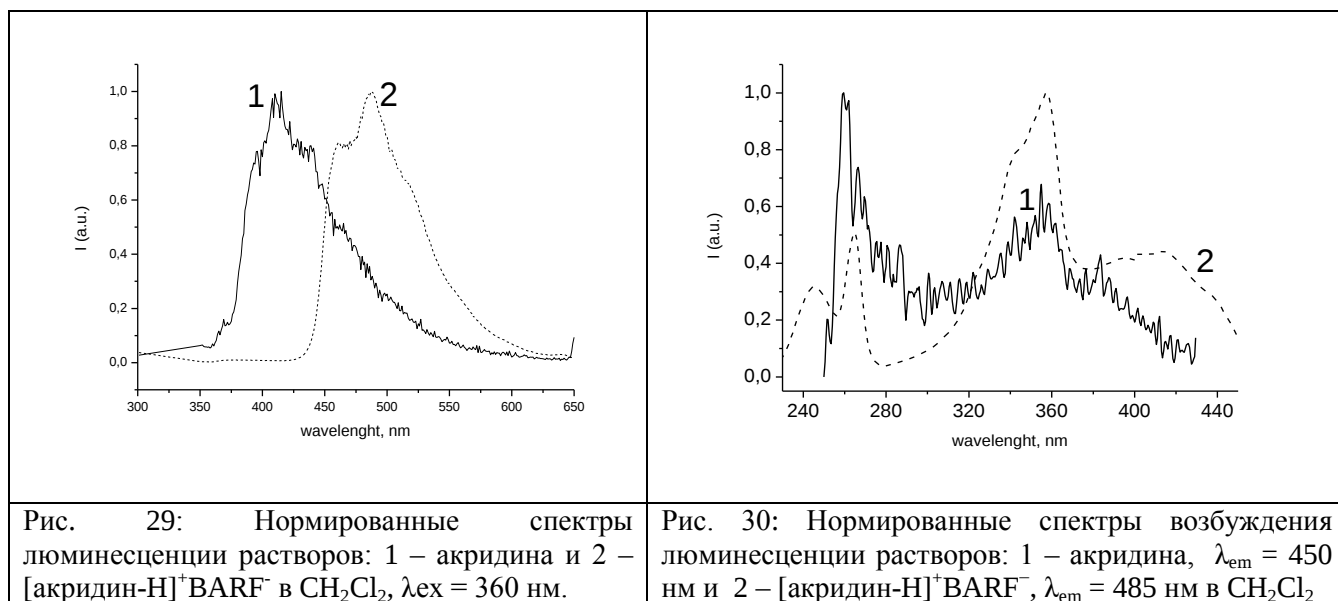
Увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения протонированных форм имеет аналогию с описанными в работе [136] спектральными проявлениями влияния протонно-донорного растворителя на азасоединения. В нашем случае полного протонирования подтверждается эта зависимость: наблюдается увеличение коэффициента поглощения в области

длинноволновой полосы (S_0-S_1 $\pi-\pi^*$ переход) и уменьшение коэффициента поглощения в области коротковолновой полосы (S_0-S_2 $n-\pi^*$ переход в интерпретации работы [136]).

Особый случай представляет акридин. Его нижнее возбужденное состояние $\pi\pi^*$ типа расположено у 384 нм ($\epsilon_{\max} = 3 \times 10^3$) и интерпретируется как 1L_a (р-состояние по классификации Клара), слегка выше его, у 358 нм ($\epsilon_{\max} = 10 \times 10^3$) находится следующее состояние, интерпретируемое как 1L_b (α-состояние по Клару). Оба состояния отличаются от состояний акридиния, у которого полоса 1L_a ($\epsilon_{\max} = 3.6 \times 10^3$) очень сильно сдвинута в красную сторону, в то время как 1L_b ($\epsilon_{\max} = 17 \times 10^3$) не смещена [136]. В случае акридина при протонировании нет изменения интенсивности поглощения длинноволновой полосы, так как она соответствует р-состоянию, описываемому возбуждением HOMO $\rightarrow$ LUMO, и для него рассмотренный выше механизм увеличения интенсивности не действует.

3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АКРИДИНА С РАЗЛИЧНЫМИ ДОНОРАМИ ПРОТОНА

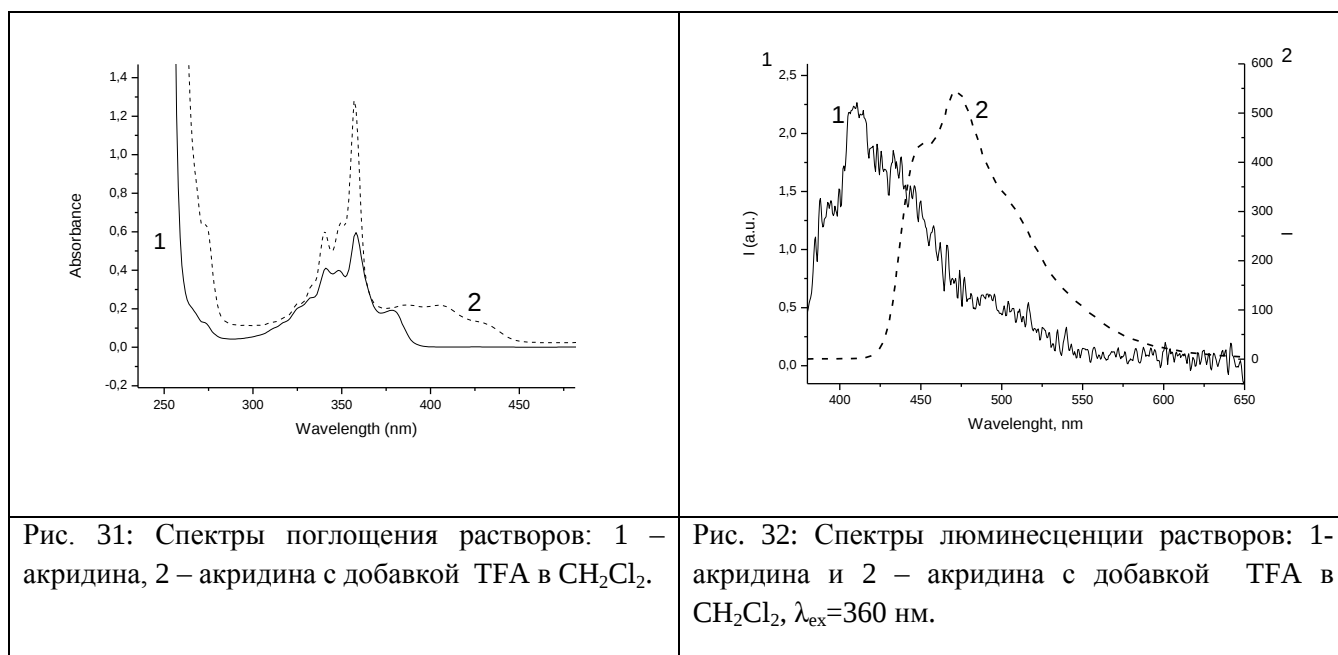
На основании вышеизложенных результатов можно увидеть, что наиболее существенные изменения в спектре поглощения при протонировании происходят у акридина, поэтому он был выбран нами для дальнейших исследований. Помимо значительных изменений в спектре поглощения при его протонировании существенно изменяется и его спектр люминесценции. Непротонированный акридин обладает слабой полосой люминесценцией в области 400 – 550 нм с низкой интенсивностью (рисунок 29). При протонировании увеличивается интенсивность люминесценции, а также происходит ее bathochromic shift. На рисунках 29 и 30 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции акридиния с противоионом BARF^- (далее – $[\text{акридин-Н}]^+\text{BARF}^-$) и акридина в хлористом метиле (спектры нормированы на 1). Максимум полосы люминесценции при протонировании сместился на 76,5 нм, спектр возбуждения люминесценции $[\text{акридин-Н}]^+\text{BARF}^-$ демонстрирует новую полосу на 380-450 нм, подобную полосе поглощения, которую мы исследовали ранее. Все эти изменения в спектрах поглощения и люминесценции могут свидетельствовать о том, что в системе акридин – донор протона произошел перенос протона.



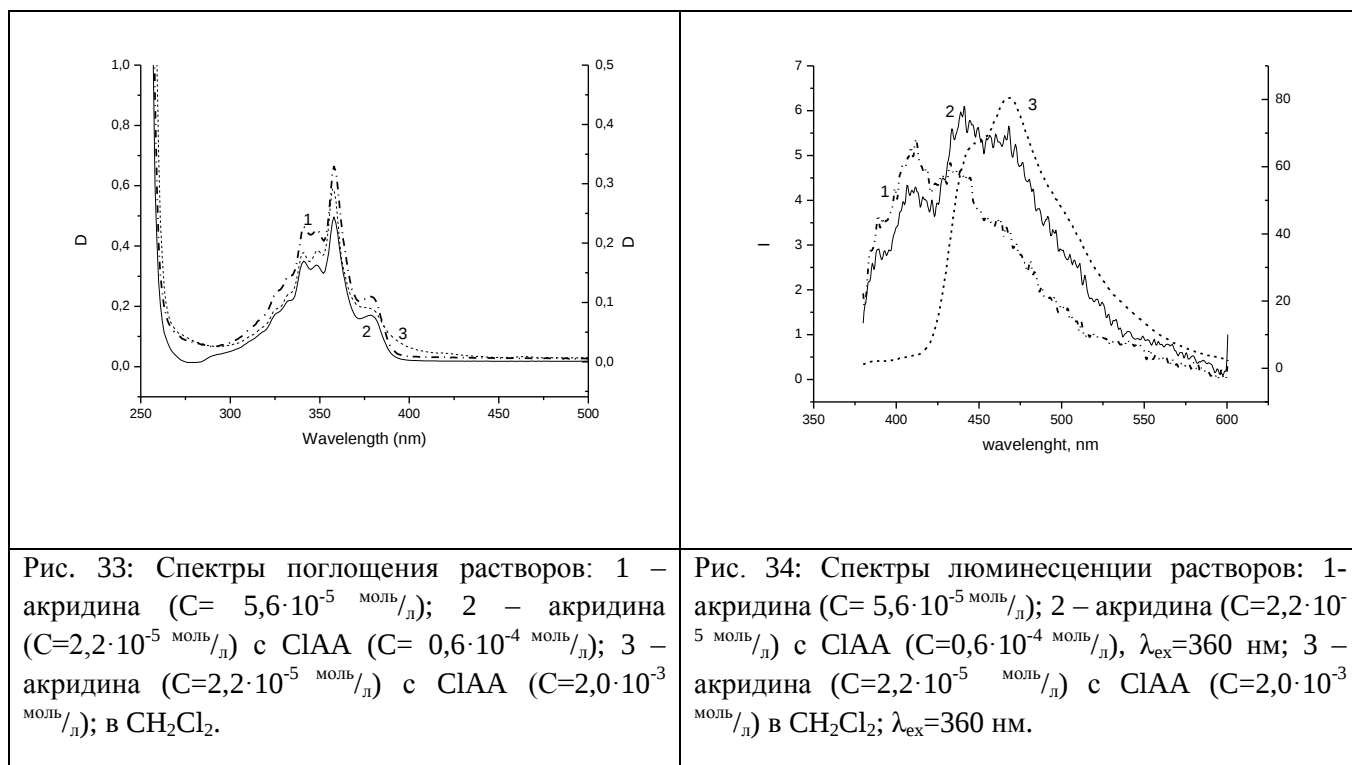
Для более подробного изучения зависимости наблюдаемых изменений в спектрах люминесценции водородосвязанных комплексах акридина с различными донорами протона от их pK были взяты следующие соединения: трифторуксусная кислота (TFA) ($pK=0,05$), дихлоруксусная кислота (diClAA) ($pK=1,37$), хлоруксусная кислота (ClAA) ($pK=2,65$), уксусная кислота (AA) ($pK=4,80$), гексафторпропанол (HFP) ($pK=9,75$), перфтортертбунол (PFTB) ($pK=7,05$) и этанол ($pK=15,24$). В качестве растворителя использовался дихлорметан (CH_2Cl_2). В эксперименте с этанолом акридин растворялся напрямую в самом спирте. Начальная

концентрация акридина в растворе составляла $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, концентрации кислот и спиртов варьировались в каждом конкретном эксперименте.

При добавлении небольшого количества трифторуксусной кислотой (TFA, $pK=0,05$) в раствор акридина ($C(\text{акридина})=5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, $C(\text{TFA})=2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/литр) произошли следующие изменения в спектрах поглощения и люминесценции акридина. В спектре поглощения появилась длинноволновая полоса поглощения в области 400 – 450 нм, которой не было у акридина (рисунок 31); полоса люминесценции сместилась на 25 нм и возросла по интенсивности (рисунок 32, левая шкала – люминесценция раствора акридина, правая – раствора акридина с добавлением TFA). Видно, что смещение спектра люминесценции оказалось значительно меньше, чем для протонированного акридина с анионом BARF⁻. Наблюдаемые изменения как спектра поглощения, так и люминесценции указывают на то, что акридин оказывается водородо-связанным.



В серии экспериментов с хлоруксусной (ClAA, $pK=2,65$) и уксусной кислотами (AA, $pK=4,80$) видно, что образование водородной связи зависит от концентрации кислот и от значения pK_a донора и акцептора протона. На рисунках 33 и 34 представлены спектры поглощения и люминесценции раствора акридина с ClAA для двух разных концентраций ClAA.



В спектре поглощения раствора акридина с низкой концентрацией ClAA не виден длинноволновый хвост, соответствующий протонированным или водородосвязанным формам акридина. Однако мы его можем не видеть только потому, что прибор не может зарегистрировать образовавшиеся водородо-связанные комплексы из-за их низкой концентрации. Люминесценция, как более чувствительный метод позволяет увидеть, что небольшая доля молекул акридина образовала с ClAA водородо-связанные комплексы. При повышении концентрации кислоты в растворе водородо-связанных образуется больше, и мы их видим как в спектре люминесценции, так и в спектре поглощения. Для более сильной кислоты достаточно ее меньшей концентрации, чтобы она образовала водородную связь с акридином. Это видно, например, в эксперименте с дихлороуксусной кислотой (diClAA, $\text{pK} = 1,37$) (рисунки 35 и 36). Молярная концентрация кислоты превышала концентрацию акридина в 2 раза. При этом в спектре поглощения уже появляется хвост, соответствующий водородосвязанной форме акридина, однако с низкой интенсивностью, что может нам говорить о том, что не все молекулы акридина образовали водородо-связанные комплексы. В спектрах люминесценции мы заметно видим увеличение интенсивности, а также bathochromic shift полосы, как и в случае с TFA. В спектре люминесценции мы не можем заметить присутствие свободного акридина в смеси, так как интенсивность его люминесценции настолько мала, что по сравнению с люминесценцией протонированного акридина находится на уровне шумов.

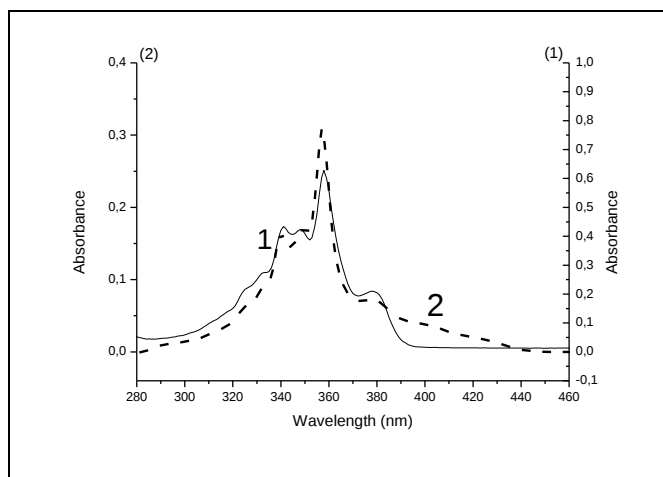


Рис. 35: Спектры поглощения растворов: 1 – акридина ($C = 5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 – акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с diClAA ($C = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в CH_2Cl_2

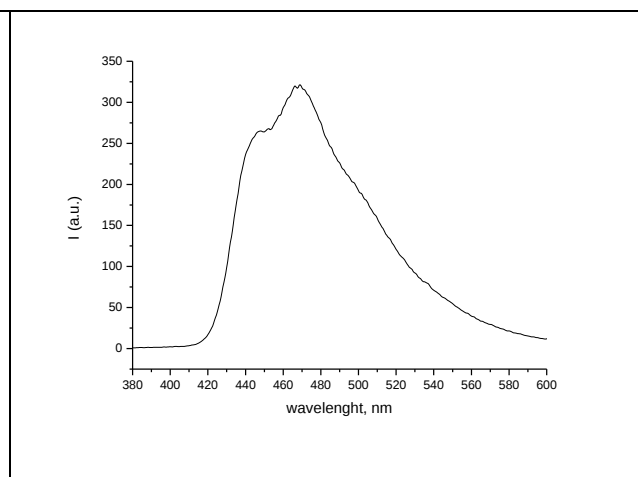


Рис. 36: Спектр люминесценции раствора акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с diClAA ($C = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.

Хорошо демонстрирует зависимость образования водородо-связанных комплексов от рК кислот эксперимент с ClAA и с AA. Для этих двух кислот были приготовлены растворы с акридином с одинаковой относительной концентрацией. При этом в случае с ClAA водородо-связанных комплексов в растворе образовалось больше, и это видно по спектрам, как люминесценции, так и поглощения (рисунки 37 и 38), в то время как для AA такой концентрации оказывается недостаточно для образования водородной связи.

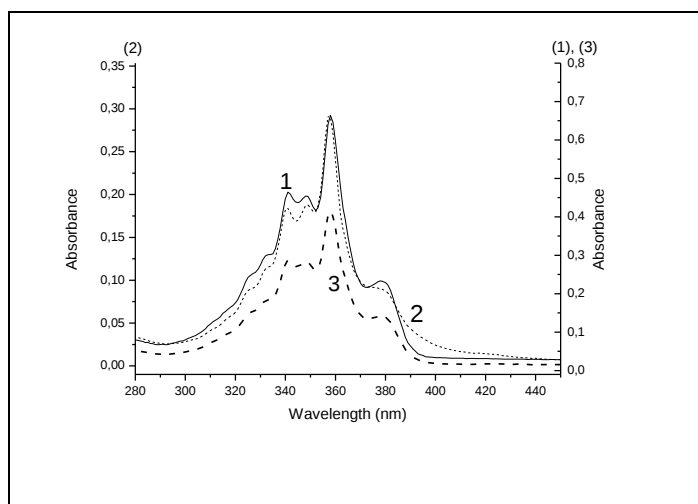


Рис. 37: Спектры поглощения растворов: 1 – акридина ($C = 5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 – акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с ClAA ($C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3 – акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с AA ($C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в CH_2Cl_2 .

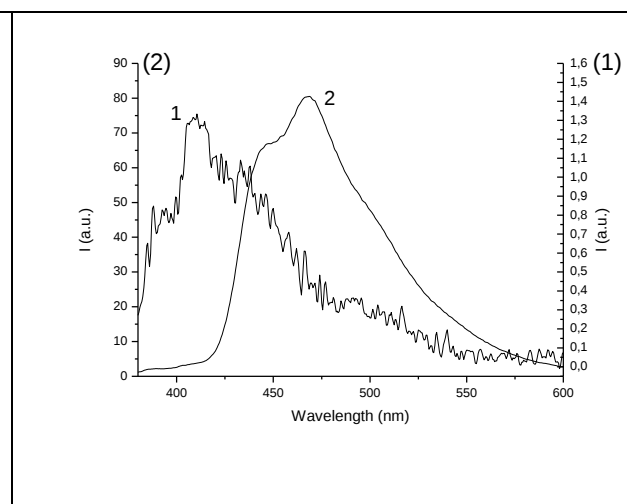
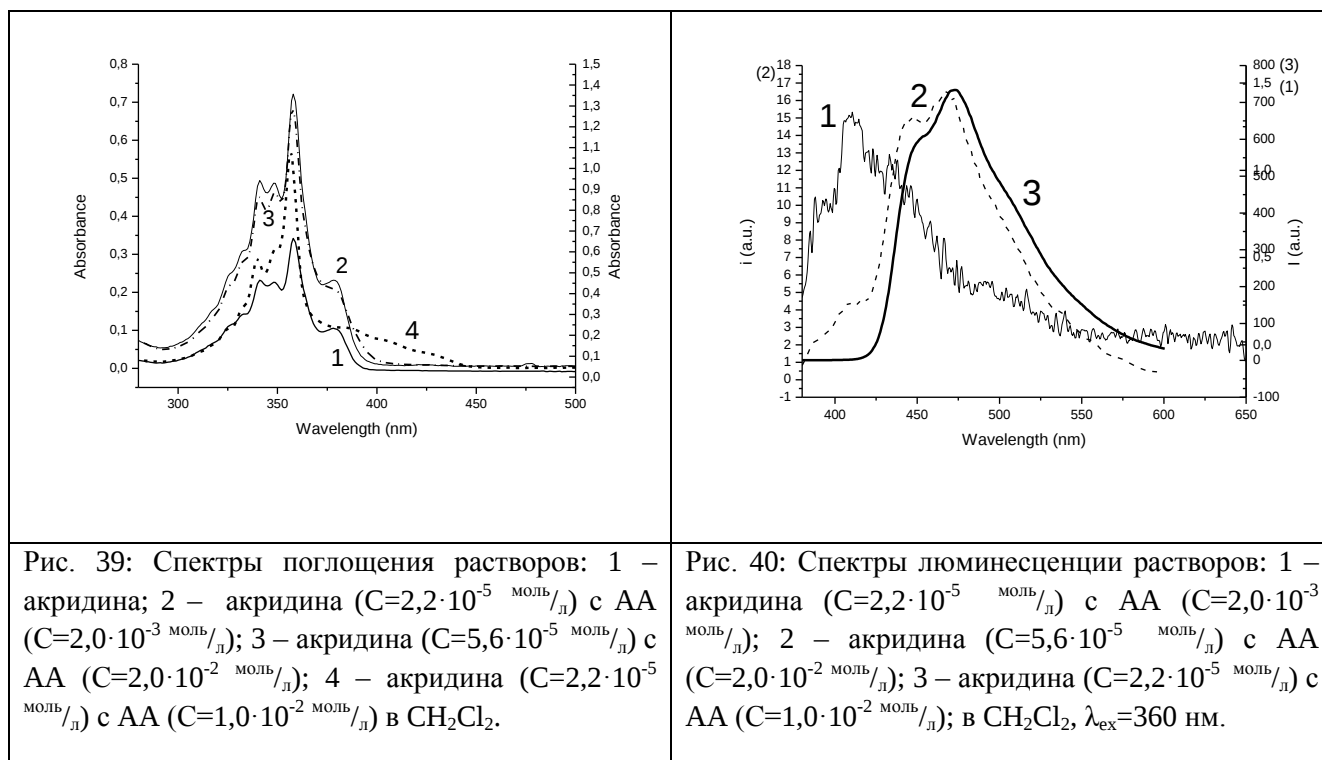


Рис. 38: Спектры люминесценции растворов: 1 – акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с ClAA ($C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 2 – акридина ($C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с AA ($C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.

Однако серия экспериментов с AA показала, что при повышении концентрации кислоты, даже кислота с относительно высоким значением рК может образовывать водородную связь с акридином. На рисунке 39 находятся спектры поглощения растворов акридина с AA с различными концентрациями кислоты. Видно, что образование водородо-связанных

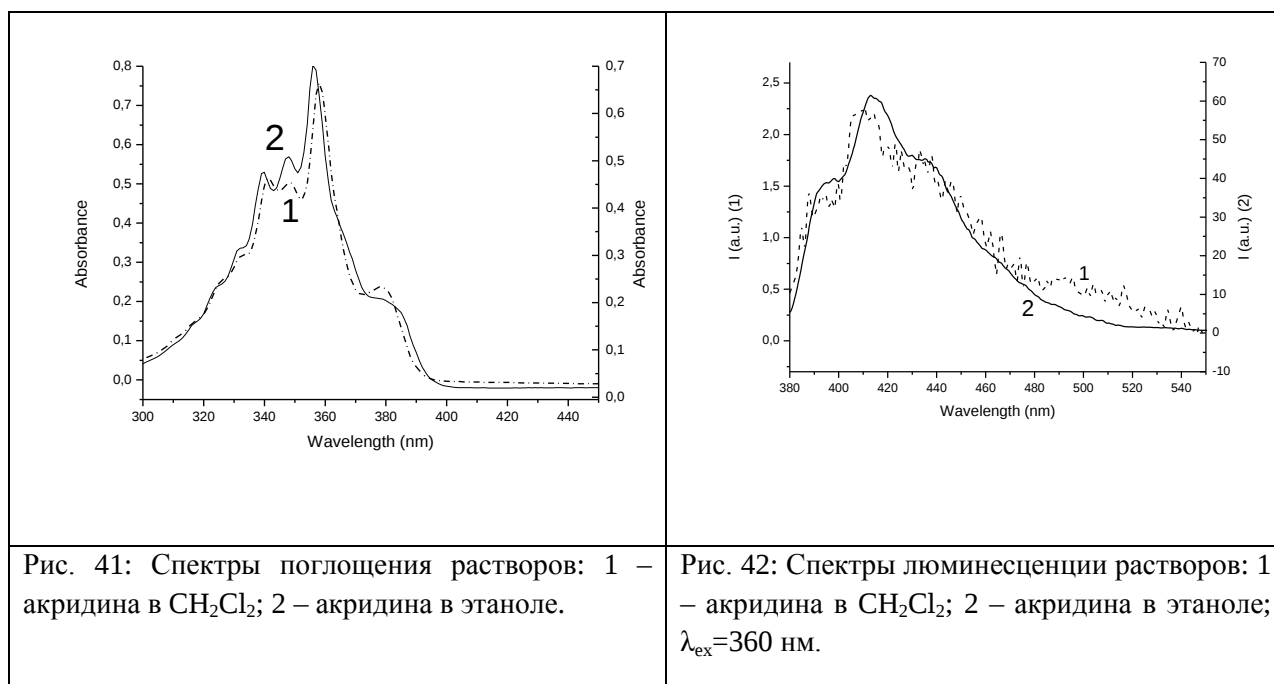
комплексов происходит при больших концентрациях кислоты и не происходит при низких. Это видно и по спектрам люминесценции (рисунок 40).



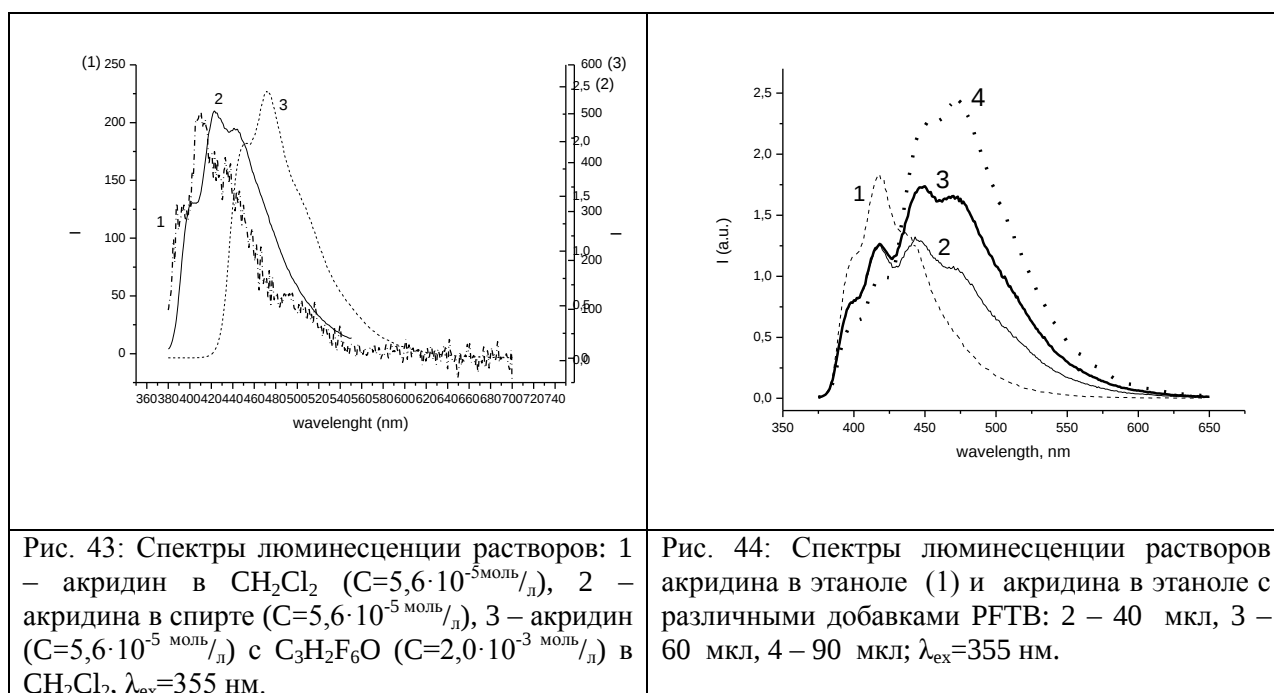
Концентрации АА ($2,0 \cdot 10^{-3}$ м/л), которой было достаточно для образования комплексов в случае с СІАА, оказалось недостаточно для образования водородо-связанных комплексов с АА. Однако при увеличении концентрации кислоты в 10 раз мы видим, что небольшая часть акридина уже образовала водородную связь, при еще большей концентрации этот факт становится еще более явным.

Учитывая, что для более сильных кислот малых концентраций было достаточно для того, чтобы молекула акридина нашла себе партнера для образования водородной связи, можно предположить, что в случае со слабыми кислотами большую роль начинает играть окружающая среда, нежели концентрация доноров и акцепторов H^+ . Вероятно, при повышении концентрации кислоты более существенно, не то что в каждую единицу времени рядом с акридином находится потенциальный партнер для образования комплекса, а то что при добавлении доноров протона в раствор акридин оказывается в полярной среде. В ряде работ описано, что переход протона в растворах сопровождается реорганизацией сольватной оболочки растворителя, окружающего комплекс [137], и для полярных растворителей перенос протона становится более вероятным событием, нежели для неполярной среды. Таким образом, исходя из полученных данных, можно предположить, что в случаях со слабыми кислотами образование водородо-связанных комплексов возможно лишь в полярной среде. При низких концентрациях мы не видим появления Н-связи ни по спектрам люминесценции, ни по спектрам поглощения.

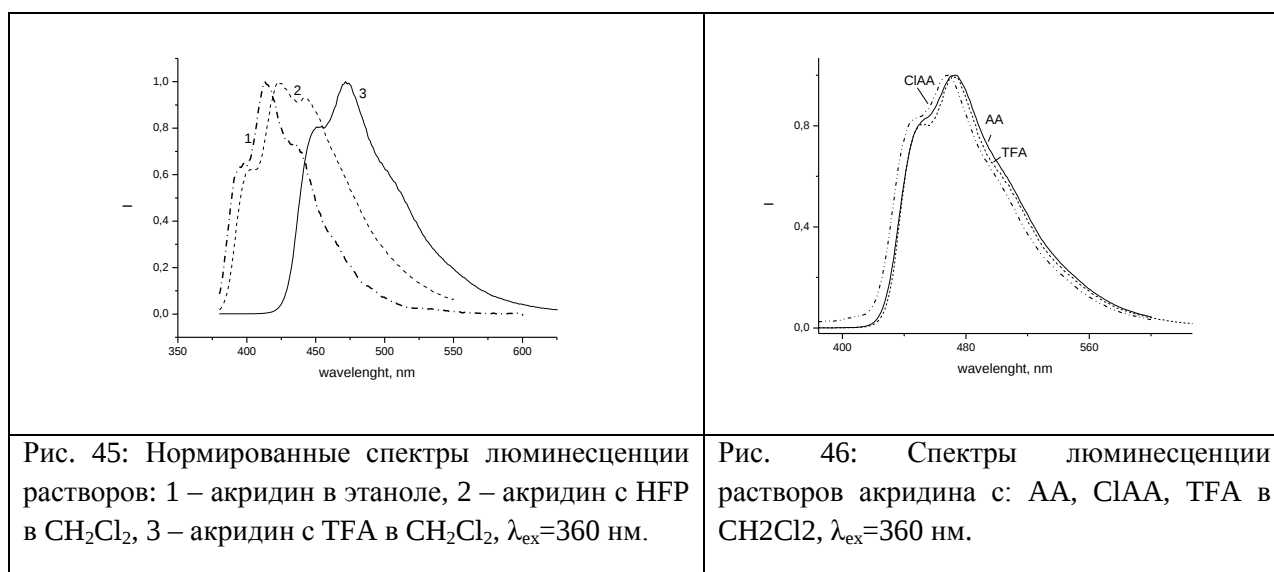
При понижении pK , для повышения вероятности образования водородной связи нам следует повышать концентрацию доноров протона. Поэтому в эксперименте со спиртами был приготовлен раствор акридина прямо в этаноле ($pK=15,24$) с концентрацией $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/литр. В таком случае будут гарантированно образовываться водородные связи. Но ни в спектре поглощения, ни в спектре люминесценции не появились признаки появления протонированной формы акридина. Однако значительно увеличилась интенсивность люминесценции акридина, при неизменном спектре поглощения (рисунки 41 и 42). Можно предположить, что эти изменения вызваны образованием водородной связи, при которой не происходит смещения протона в сторону гетероатома акридина.



При понижении pK донора протона до 9,75 (гексафторпропанол) происходят аналогичные изменения в спектре люминесценции, но к повышению интенсивности люминесценции добавляется небольшой сдвиг полосы в длинноволновую область (рисунок 43). В раствор акридина с концентрацией $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/литр добавили 5 μ л $C_3H_2F_6O$ ($C=2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/литр) (HFP). При добавлении в раствор акридина в этаноле небольшого количества перфтортертбутанола (PFTB) ($pK=7,05$), по спектрам люминесценции видно, что в растворе присутствуют 2 разных вида комплексов: акридин-этанол (коротковолновая область спектра) и акридин-PFTB (длинноволновые полосы) (рисунок 44). При увеличении концентрации PFTB длинноволновая составляющая спектра люминесценции становится интенсивнее. Это говорит о том, что в растворе образуется все больше водородсвязанных комплексов акридина с PFTB.

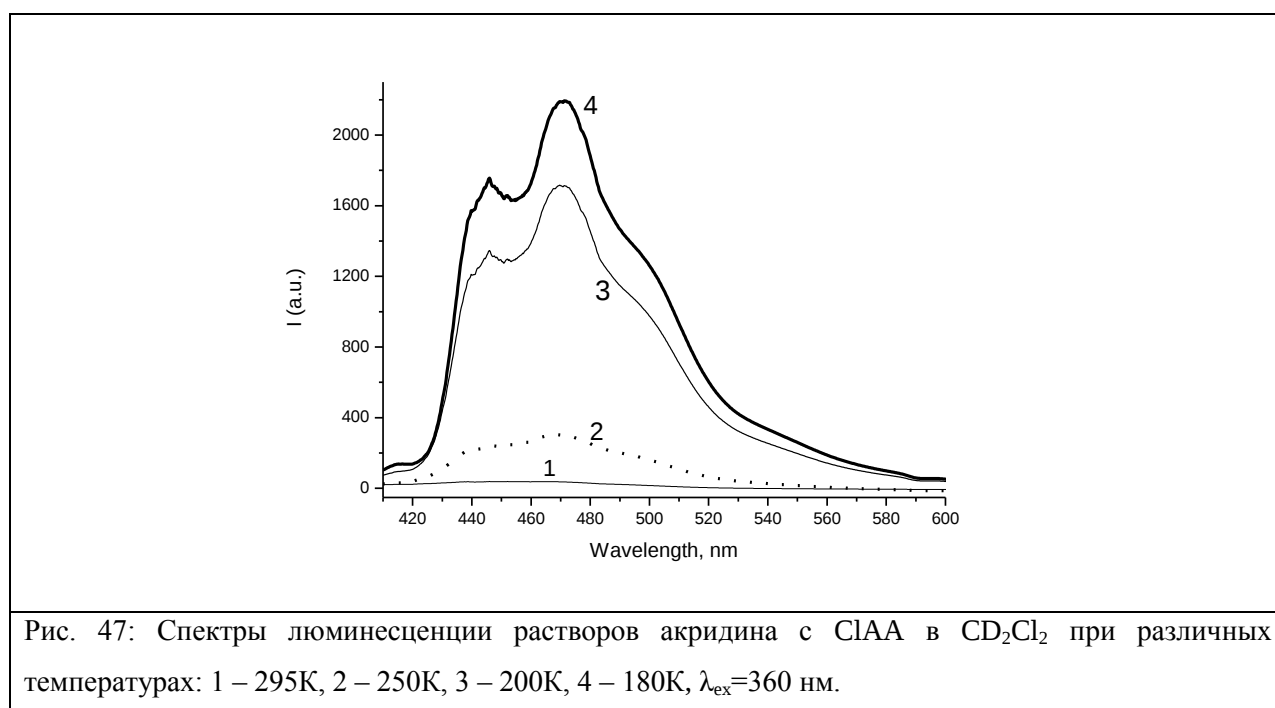


Положение максимума люминесценции акридина во всех рассмотренных водородо-связанных комплексах указывает на то, что наблюдается зависимость его положения от рК донора протона. Особенно отчетливо видна разница в положении полосы люминесценции для спиртов и кислот. На рисунке 45 видно, что чем ниже значение рК донора, тем сильнее смещается полоса люминесценции в длинноволновую сторону. Т.о. мы можем предположить, что H^+ занимает разные равновесные положения в водородной связи между донором. При этом положение спектра люминесценции и, скорее всего, ее интенсивность зависят от положения протона в связи. Чем больше протон перенесен на акридин, тем интенсивнее люминесценция и тем в более длинноволновую область смещается полоса. Данное правило нарушается в случае исследованных нами карбоновых кислот (рисунок 46).



При различной концентрации карбоновых кислот мы наблюдали, что положение максимума флуоресценции зависит от этой концентрации (рисунок 40). Это можно объяснить различиями в структуре водородо-связанных комплексов при различных концентрациях. В смесях азотсодержащего гетероциклического основания и карбоновой кислоты могут образовываться кислотно-основные аддукты различного состава [138, 139]. Когда кислота находится в избытке, но его концентрация низка, комплекс 1:1 доминирует. При высокой концентрации карбоновых кислот с учетом ее димеризации она может взаимодействовать с основанием в виде пары. Полученный комплекс содержит две водородные связи, которые могут повлиять друг на друга. Это явление известно как кооперативное взаимодействие сопряженных водородных связей [140, 141, 142]. Из-за этого взаимодействия эффективная кислотность не связанной ОН-группы кислоты в димере увеличивается, и протон может быть передан ближе к основанию.

В тоже время следует заметить, что положения максимумов люминесценции растворов акридина со всеми взятыми карбоновыми кислотами, помимо того, что не коррелируют со значениям рК доноров протона, находятся примерно в одной и той же области: 470 нм. Согласно информации, полученной из частных источников, в растворах акридина с ClAA в CD_2Cl_2 по ЯМР-спектрам при различных температурах образуются гомоспряженные комплексы акридин-Н-акридин. При этом одновременно с измерением ЯМР-спектра измерялся спектр люминесценции раствора (рисунок 47). Максимум люминесценции, так же как и у нас в случае со всеми взятыми карбоновыми кислотами, находится в области 470 нм.



С целью получения спектра люминесценции гомосопряженного комплекса был проведен эксперимент с титрованием раствора акридина в дихлорметане аналогичным раствором акридин-BARF⁻. Из полученного экспериментально спектра смеси протонированного и непротонированного акридина вычитались спектры отдельно растворов акридина и акридин-BARF⁻ с варьируемыми коэффициентами (рисунок 48). Оказалось, что спектр смеси не является простой суммой отдельно протонированного и непротонированного акридина, а в нем присутствует еще некоторая составляющая с максимумом на 470 нм. Полученный математически спектр можно определить как спектр образовавшихся в растворе гомосопряженных комплексов акридин-Н-акридин.

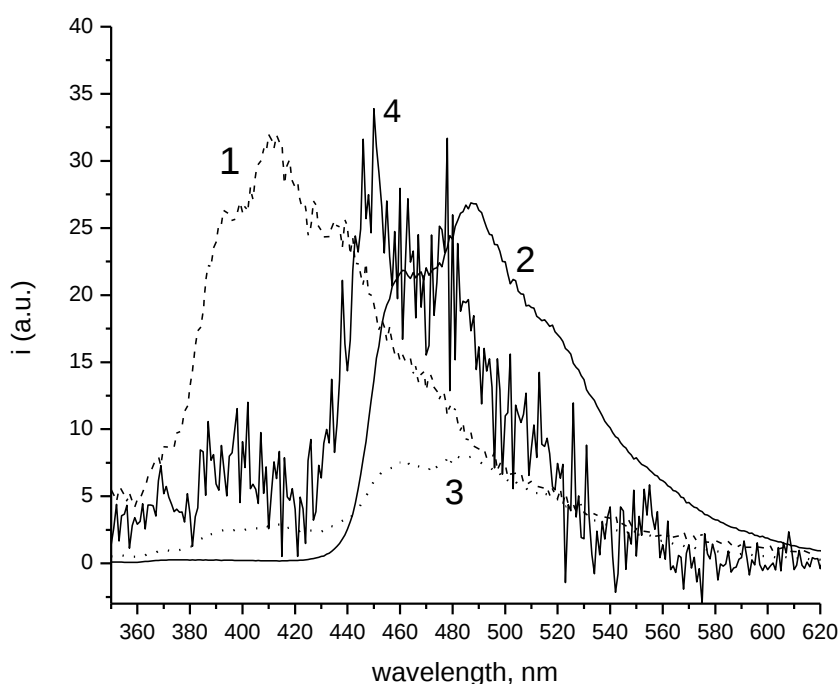


Рис. 48: Спектры люминесценции растворов 1 – акридина, 2 – [акридин-Н]⁺BARF⁻, 3 – акридина с малой добавкой [акридин-Н]⁺BARF⁻ в CH₂Cl₂, λ_{ex}=360 нм, и 4 – результат вычитания из спектра 3 спектров 1 и 2 с варьируемыми множителями.

Исходя из всего вышесказанного, можно предположить, что в растворах акридина с уксусными кислотами, кислота отдает протон акридину, затем полученные ионы расходятся и образуются гомосопряженные комплексы акридин-Н-акридин.

Как можно увидеть из полученных результатов, спектры флюоресценции и поглощения акридина зависят от образования водородной связи и переноса протона. При этом фруорометрический метод исследования оказывается значительно чувствительнее к образованию межмолекулярному взаимодействию: интенсивность и положение полосы

люминесценции можно использовать в качестве спектрального параметра для идентификации образования водородной связи. Параметры флуоресценции демонстрируют измеримые изменения при увеличении концентрации карбоновых кислот, а для спиртов этот эффект мал или отсутствует. Изменение относительных концентраций спиртов в их бинарных смесях проявляется в непрерывном изменении параметров флуоресценции, которые можно отнести к перекрытию спектров флуоресценции отличных водородосвязанных комплексов акридин-спирт.

Положение максимума флуоресценции оказалось зависящим от положения протона в водородной связи. Самый сильный эффект наблюдался для комплекса [акридин-Н]⁺BARF⁻, для которого полоса люминесценции оказалась смещена на 76 нм в длинноволновую область относительно непротонированного акридина. В данном случае слабовазаимодействующий громоздкий анион BARF⁻ обладает делокализованным электрическим зарядом и не может повлиять на геометрию водородной связи в сопряженном катионе [143,144]. Следовательно, подвижный протон полностью передан акридину и расстояние N ... N кратчайшее.

Интенсивность максимума флуоресценции также может быть использована в качестве второго спектрального параметра. Активация флуоресценции гетероциклических соединений в полярных растворителях хорошо известна [145, 146, 147, 148, 149]. Зачастую образование водородной связи приводит к уменьшению интенсивности фосфоресценции [146]. Это наблюдение привело некоторых авторов к выводу, что водородные связи вызывает значительное изменение скорости интеркомбинационной конверсии. Следовательно, образование водородных связей может привести к инверсии ($S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$) и ($S_{\pi\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$) уровней. В последнем случае $S_{\pi\pi^*}$ уровень становится нижним (рисунок 49) [148]. По оценкам в рамках приближения Борна-Оппенгеймера интеркомбинационной конверсии с самого низкого $\pi\pi^*$ синглетного уровня на $n\pi^*$ триплетный уровень с дальнейшей внутренней конверсией до $T_{\pi\pi^*}$ -уровня на три порядка выше, чем в случае, когда синглетный уровень $n\pi^*$ является самым нижним [150]. Таким образом, инверсия $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{n\pi^*}$ уровней под воздействием водородных связей приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции и уменьшению квантового выхода фосфоресценции.

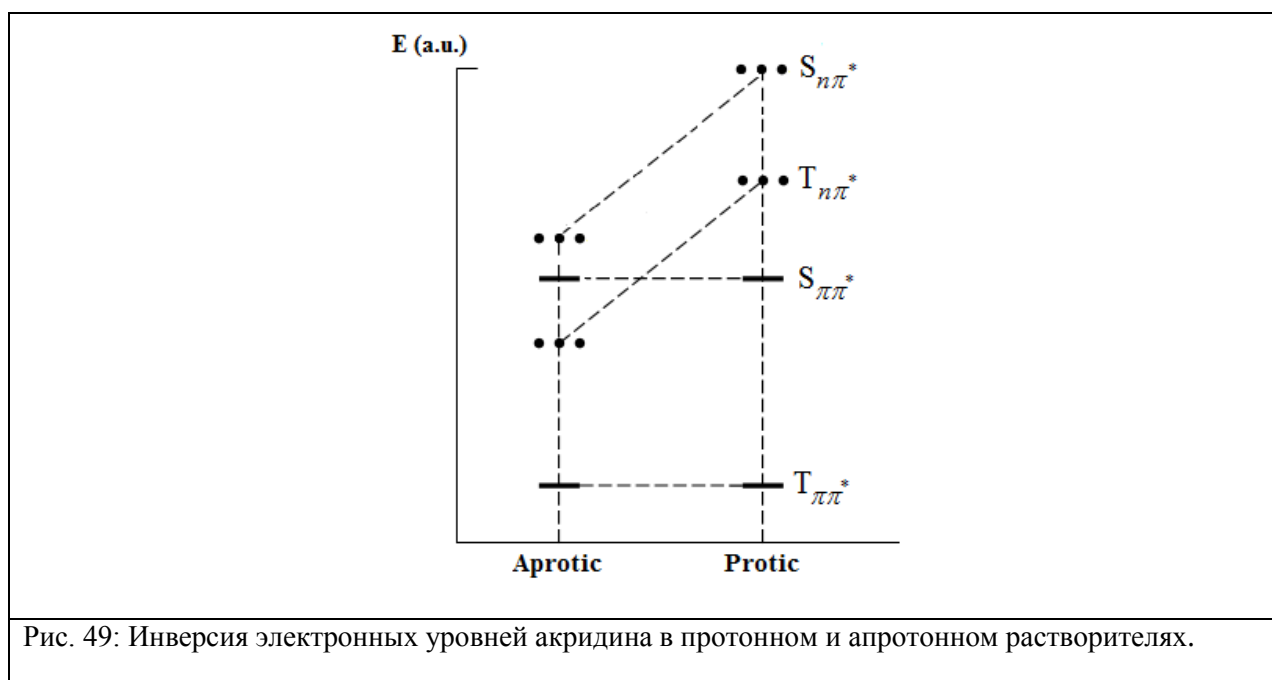


Рис. 49: Инверсия электронных уровней акридина в протонном и апротонном растворителях.

Мы проверили изменяются ли или нет выбранные параметры монотонно с геометрией водородной связи. В таблице 2 приведены позиции максимумов флуоресценции акридина с различными донорами протона. Видно, что полученные значения коррелируют с соответствующими значениями pK_a доноров протона. Кислоты и спирты выбирались таким образом, чтобы охватить широкий диапазон геометрий водородных связей. Значения pK_a доноров протонов приводятся в соответствии с [146]. Концентрации акридина и карбоновых кислот составляли 10^{-5} and 10^{-3} mol/l , соответственно

Таблица 2. Положение максимума флуоресценции акридина в растворе в CH_2Cl_2 в присутствии различных карбоновых кислот и различных спиртов

Образец	pK_a протондонора	Положение максимума люминесценции (nm)
$[\text{Акридин-Н}]^+ \text{BARF}^-$ в CH_2Cl_2	—	487
Акридин + TFA в CH_2Cl_2	0.05	472
Акридин + diClAA в CH_2Cl_2	1.37	469
Акридин + ClAA в CH_2Cl_2	2.65	473
Акридин + AA в CH_2Cl_2	4.80	468
Акридин + PFTB в CH_2Cl_2	7.05	461
Акридин + HFP в CH_2Cl_2	9.75	423
Акридин в этаноле	15.24	413
Акридин в CH_2Cl_2	—	411

Корреляционная кривая, представленная на рисунке 50, расположена в пределах от 411 нм до 487 нм, которые соответствуют акридину и катиону $[\text{акридин-Н}]^+$ [151]. При увеличении протонодонорной способности донора протон постепенно смещается в сторону акцептора. В

диапазоне pK_a от 7,05 до 9,75 изменения в геометрии водородной связи происходят быстро. Такое поведение можно объяснить, приняв во внимание эффект увеличения протонакцепторной способности акридина под действием электронного возбуждения [152]. В первом синглетном возбужденном состоянии значение pK_a акридина составляет примерно 10.60, тогда, когда в основном состоянии оно равно всего 5.50 [153]. Перенос протона к основанию кислоты в среде с низкой диэлектрической проницаемостью возникает, когда pK_a кислоты примерно в три единицы больше, чем pK_a [основания-Н]⁺ [154]. Следовательно, электронное возбуждение акридина может участвовать в процессе переноса протона по водородной связи в растворах в дихлорметане, если pK_a донора протона в водном растворе больше, чем 8 или 8,5. Кривая, представленная на рисунке 50, подтверждает этот вывод. Константа скорости переноса протона порядка 10^{-9} — 10^{-6} л/моль·сек [155]. Таким образом, положение максимума флуоресценции акридина зависит монотонно от расстояния N ... Н и испытывает скачок на протонировании.

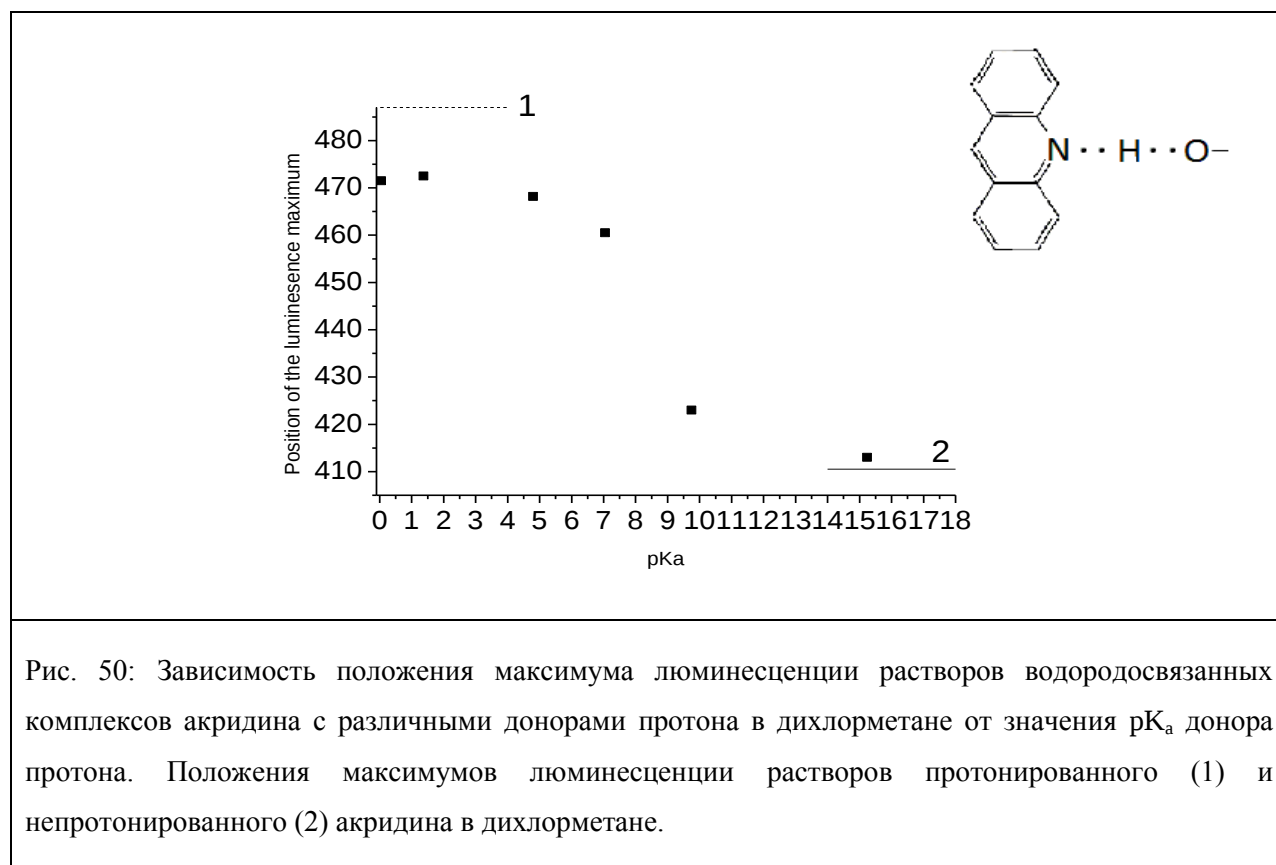
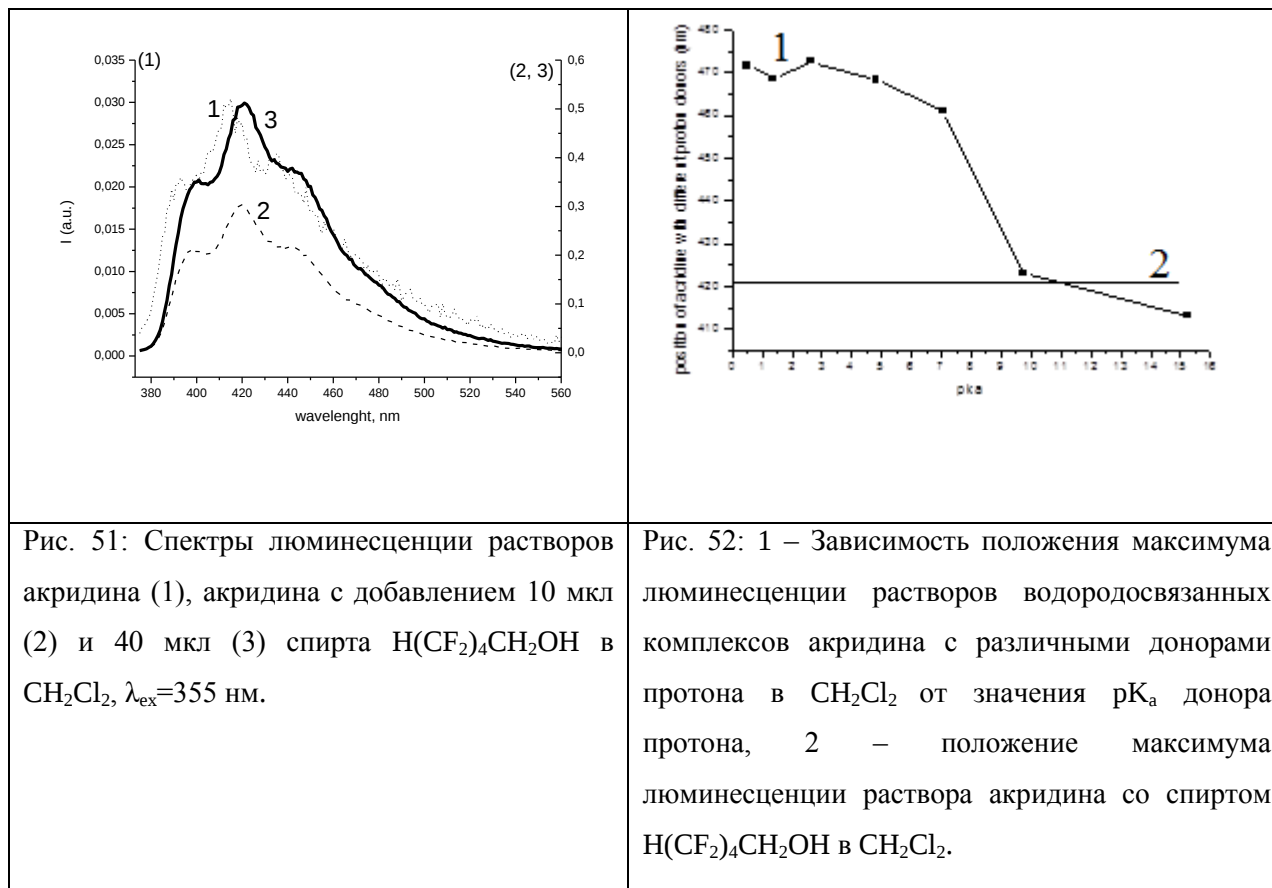


Рис. 50: Зависимость положения максимума люминесценции растворов водородсвязанных комплексов акридина с различными донорами протона в дихлорметане от значения pK_a донора протона. Положения максимумов люминесценции растворов протонированного (1) и непротонированного (2) акридина в дихлорметане.

На основании полученной зависимости, можно сделать вывод, что чем сильнее донор протона, тем в более длинноволновую область смещается максимум спектра люминесценции по сравнению со свободным акридином. Наиболее значительный сдвиг наблюдается в случае с протонированной формой акридина с противоионом $BARF^-$ и составляет 76,5 нм. Сдвиг сопровождается увеличением интенсивности более чем на 2 порядка.

Положение максимума люминесценции, и ее интенсивность может быть потенциально использована для оценки геометрии формирующейся водородной связи. Также на основании данных о положении максимума люминесценции водородо-связанного комплекса акридина с каким-нибудь неизвестным донором протона, мы можем примерно оценить pK_a для данного донора протона, что мы и сделали для синтезированного на Химическом факультет Санкт-Петербургского Государственного университета спирта $(H(CF_2)_4CH_2OH)$.

На рисунке 51 приведены спектры люминесценции растворов акридина и акридина с двумя разными добавками спирта $(H(CF_2)_4CH_2OH)$. Для обеих добавок смещение максимума люминесценции составило примерно 9 нм. Перенеся данные о положении максимума люминесценции данного комплекса на полученную нами ранее корреляционную кривую, мы можем увидеть, что такому смещению должно соответствовать значение pK_a для водного раствора данного спирта около 10,5 (рисунок 52).



3.3. АГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ АКРИДИНА В РАСТВОРАХ ДИХЛОРМЕТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

В литературе имеются данные о люминесценции разбавленных растворов и кристаллов акридина. При этом спектры индивидуальных молекул и кристаллов сильно отличаются. С целью определения увеличивающегося влияния межмолекулярных взаимодействий мы исследовали концентрированные растворы акридина, которые рассматривались как переход от индивидуальных молекул к кристаллической фазе.

На рисунках 53 и 54 представлены спектры возбуждения люминесценции и поглощения растворов акридина в дихлорметане с различными концентрациями. При низкой концентрации акридина в растворе (10^{-4} моль/л) наблюдается спектр индивидуальных молекул. При увеличении концентрации до 10^{-3} моль/л в спектре возбуждения люминесценции исчезает полоса с максимумом на 358 нм и появляются две новые полосы в коротковолновой области (от 260 нм до 300 нм) и в длинноволновой (380 нм – 440 нм). При этом спектр поглощения раствора остался в той же области. При дальнейшем увеличении концентрации акридина в растворе в спектре возбуждения люминесценции исчезла коротковолновая полоса, а длинноволновая начала усиливаться по интенсивности и смещаться в длинноволновую область. Спектр поглощения при этом по-прежнему не изменяется.

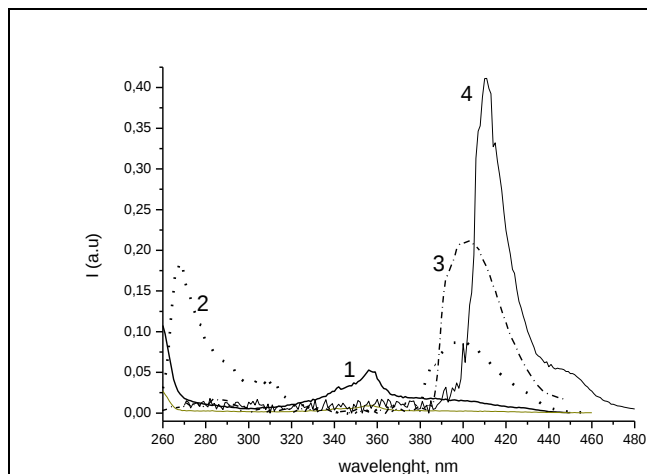


Рис. 53. Спектры возбуждения люминесценции растворов акридина в дихлорметане с концентрациями: 1 – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\text{рег}}=420$ нм; 2 – $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda_{\text{рег}}=480$ нм; 3 – $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\lambda_{\text{рег}}=470$ нм; 4 – 0.2 моль/л, $\lambda_{\text{рег}}=500$ нм.

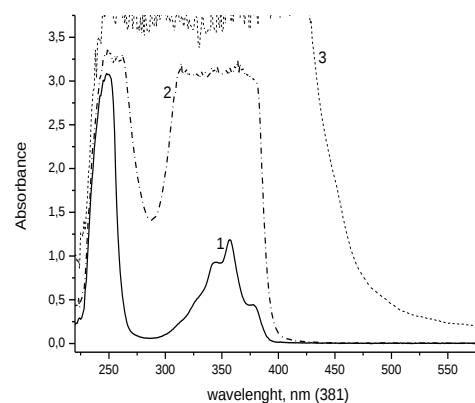
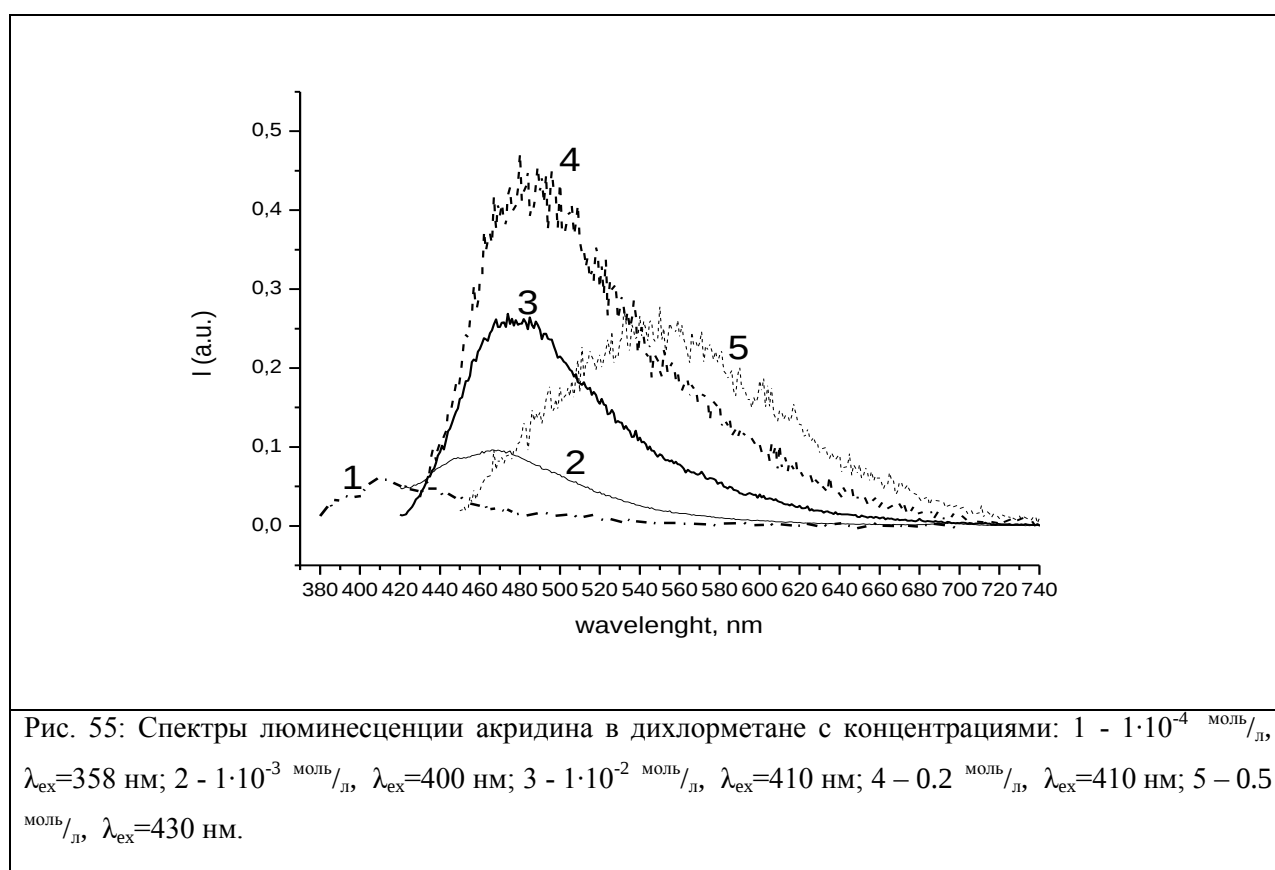


Рис. 54. Спектры поглощения растворов акридина в дихлорметане с концентрациями: 1 – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $0,53$ моль/л.

Обратимся к полученным спектрам люминесценции. С ростом концентрации акридина в образце наблюдалось смещение спектра люминесценции в длинноволновую область и рост её интенсивности. При максимальной взятой концентрации 0.5 моль/л интенсивность люминесценции упала (Рисунок 55). Концентрация акридина в последнем образце в 2,65 раз больше чем в предыдущем случае, интенсивность же люминесценции меньше примерно в 2 раза. Следует также отметить, что при измерении данных спектров образцы возбуждались на разных длинах волн, что связано с изменениями в спектрах возбуждения люминесценции (Рисунок 53).



В связи с тем, что при больших концентрациях на полученные результаты может оказывать сильное влияние эффект реабсорбции, спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для концентрации $1,0 \text{ моль/л}$ были измерены от поверхности 1-миллиметровой кюветы (рисунок 56). Применение данного метода измерения спектров образцов с меньшими концентрациями дали результаты, аналогичные полученным ранее для 5-миллиметровой кюветы (рисунки 53, 54 и 55). Как видно на рисунке 56, для наибольшей концентрации акридина в растворе наблюдается две полосы люминесценции: в коротковолновой области (с максимумом на 420 нм, как и для образца с самой низкой концентрацией ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)) и длинноволновой (максимум на 550 нм). При этом спектр возбуждения люминесценции становится снова таким же, как и для наименьшей концентрации ($1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$), т.е. подобным спектру поглощения (лежит в той же области и имеет аналогичную структуру).

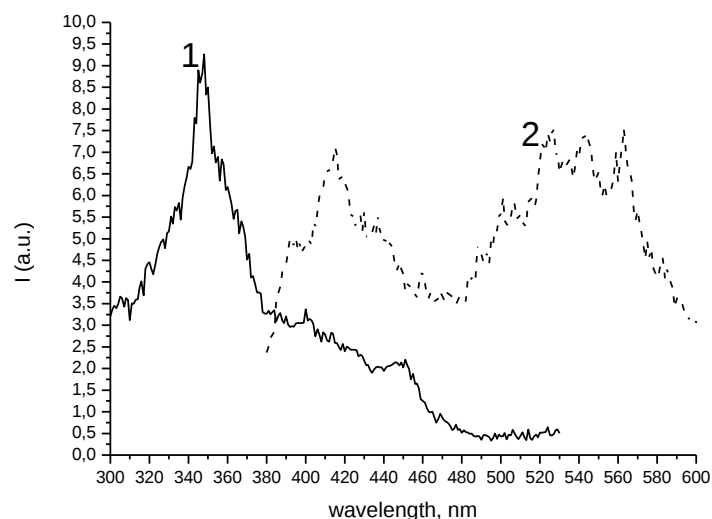


Рис. 56: Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}}=360$ нм) (1) и люминесценции ($\lambda_{\text{ex}}=360$ нм) (2) раствора акридина в CH_2Cl_2 с концентрацией $1,0 \text{ моль/л}$, измеренный от поверхности кюветы

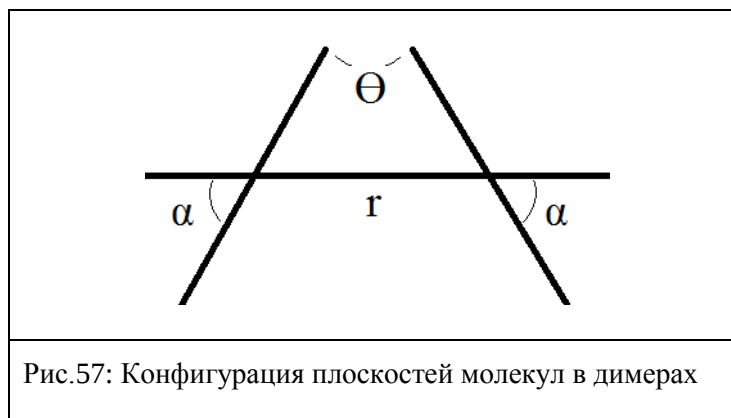
Аналогичные спектральные изменения, касающиеся увеличения концентрации ароматического соединения в растворе, были описаны ранее в [156, 157, 158] и объяснялись формированием двух типов агрегатов – J and H типа.

Две полосы поглощения димерного иона качественно объяснено Ферстером как расщепление первого возбужденного электронного уровня молекулы на две составляющие. Преобладание в спектре коротковолнового или длинноволнового максимума им объяснено свойствами симметрии мономера, входящего в димер.

Рассмотрение димерной молекулы методом свободного электрона [159] приводит к расщеплению уровней, как основного, так и возбуждённого состояний, на две составляющие. Переходы между ними должны привести к трем полосам, смещенным как к длинным, так и коротким длинам волн по отношению к λ^{max} мономера.

Квантовомеханический расчет димеров, исходящий из теории молекулярных кристаллов Давыдова, приводит к выводу о расщеплении только возбужденного уровня на 2 составляющие, возможные переходы между которыми и основным уровнем определяются геометрическим расположением плоскостей молекул по отношению к оси «роста» димера или полимера. Если плоскости составляющих димер молекул параллельны и образуют прямой (близок к 90°) угол с осью роста («стопа»), то из двух возможных электронных переходов разрешен только один, дающий коротковолновую полосу спектра димера; если α близок к 0, т. е. молекулы лежат в одной плоскости и примыкают «в стык» одна к другой. то спектр димера состоит только из одной полосы более длинноволновой, чем мономерная. Теория предусматривает спектр димера

из двух полос только в том случае, когда плоскости молекул в димере имеют конфигурацию «карточного домика», соприкасаясь по одному общему ребру и расходясь по другому (рисунок 57). Такая конфигурация вполне осуществима при наличии водородных связей по общему ребру двух плоских молекул и допускает, кроме того, включение связующей молекулы H_2O в пространство между ними.



Таким образом, при концентрации акридина в растворе менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается спектр возбуждения люминесценции и люминесценции, характерный для индивидуальной молекулы акридина. Увеличение концентрации раствора до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к образованию в растворе двух типов стэкинг-агрегатов с различной упаковкой: голова-к-голове и голова-к-хвосту. В связи с этим происходит расщепление спектра возбуждения люминесценции на две полосы: одну в коротковолновой области и вторую – в длинноволновой. Похожие результаты для ионных жидкостей были описаны в [160]. Авторы объясняли такие изменения в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции при увеличении концентрации тоже образованием кластеров.

Так как расщепление спектра возбуждения люминесценции происходит при достаточно низкой концентрации акридина в растворе, можно говорить о спонтанном формировании агрегатов в растворе и о самоагрегации. Термодинамическое объяснение этого явления таково, что свободная энергия раствора акридина ниже, когда акридин формирует супрамолекулярные структуры.

Однако следует также обратить внимание на то, что при концентрации 0.5 моль/л наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции в место ее ожидаемого роста. Учитывая положение полосы люминесценции и ее колоколообразную форму, можно предположить, что мы наблюдаем люминесценцию эксимеров. Данное предположение подтверждается также тем фактом, что в этом случае в спектре возбуждения люминесценции наблюдается спектр индивидуальной молекулы акридина.

Подытоживая можно сказать, что увеличение концентрации акридина в растворе дихлорметана приводит к образованию супрамолекулярных структур, обладающие своими фотофизическими свойствами. При значении концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л до 0.2 моль/л наиболее вероятно образование J и H агрегатов. При большей концентрации образуются новые структуры, напоминающие по своим спектральным свойствам эксимеры. Люминесценция таких структур оказывается длинноволнее люминесценции кристаллического акридина.

ГЛАВА 4: ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ АКРИДИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ АКРИДИНА В АДсорБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Особый интерес привлекает изучение спектров акридина в адсорбированном состоянии, так как это дает возможность исследовать поверхность и оценить протондонорную способность ее кислотных центров адсорбции. Спектры акридина чувствительны к молекулярным взаимодействиям с протондонорными группами, поэтому акридин является удобным зондом для оценки их поведения в достаточно широком диапазоне pK_a , где наблюдается изменения в положении максимума люминесценции.

Флуоресцентная спектроскопия может быть применена к распределенным по поверхности молекулам и позволяет рассматривать, в том числе, как возбужденное состояние адсорбата влияет на перенос протона между адсорбатом и поверхностью. Наличие гетероатома в молекуле акридина приводит к существенным изменениям кислотно-щелочных свойств данной молекулы при фотовозбуждении ($\Delta pK=5.2$). Эффективность фотопереноса в растворе от NH_4^+ близка к 1 [161, 162].

Акридин адсорбировался на поверхность используемого нами адсорбента МСМ-41 двумя способами: из раствора дихлорметана и под вакуумом с и без добавления паров воды. Предварительно диоксид кремния очищался под высоким вакуумом (10^{-5} mbar) в течение 18 часов при температуре 420K, т.е. на его поверхности оставались силанольные группы, с которыми акридин может образовывать водородную связь. Факт наличия или отсутствия такой связи предполагалось идентифицировать на основании спектров люминесценции и возбуждения люминесценции.

Диоксид кремния является модельным адсорбентом, поскольку на его поверхности много первичных центров адсорбции одного типа, а также, потому что он обладает высокой степенью чистоты и большой поверхностью [163]. Кроме того свойства данной поверхности зависят от температуры тренировки образца. Как было показано ранее, основную роль в процессе адсорбции неионных соединений на одном из простейших оксидов – SiO_2 с гидроксильной поверхностью - играет образование водородной связи между электроотрицательными атомами или π -электронами адсорбата и атомами водорода силанольных групп. Необходимо отметить, что силанольные группы, несмотря на их структурную однородность, не эквивалентны в отношении адсорбционных явлений и химических реакций. Наиболее сильная адсорбция органических соединений происходит на

изолированных ОН-группах. Смежные гидроксильные группы, взаимосвязанные водородными связями, проявляют значительно меньшую склонность к образованию водородных связей с молекулами адсорбата. Для аморфного кремнезема значения pK_a , определенные различными методами, лежат в диапазоне 6,5 - 7,2 [21]. Также, необходимо отметить, что кислотность ОН-групп оксидов меняется в зависимости от координационного числа атома кислорода группы.

Как известно, протонирование акридина приводит к уширению спектра поглощения, увеличению интенсивности и батохромному сдвигу спектра люминесценции. Все эти изменения можно использовать для того, чтобы определить, произошел ли перенос протона к атому азота акридина. Также было показано, что чем сильнее донор протона, тем значительнее батохромный сдвиг спектра люминесценции [166]. Наиболее значительный сдвиг люминесценции под действием образованной водородной связи был получен для комплекса [акридин-Н]⁺BARF⁻, который составил 76,8 нм. В таком комплексе протон полностью перенесен на атом азота, и мы говорим о том, что акридин протонирован. Кроме того известно, что протодонорная способность данной поверхности является недостаточной для полного переноса протона на молекулу акридина ($pK_a \approx 5,4$ [20]). Однако, с другой стороны мы знаем, что протонакцепторная способность акридина сильно возрастает при фотовозбуждении ($pK_a = 10,6$) [164,165].

Известно, что в ряде случаев при адсорбции акридина на поверхности диоксида кремния он испытывает протонирование [109, 19]. При этом авторами придают большое значение вкладу фотовозбуждения в процесс протонирования. Такой вывод они делают на основании полиэкспоненциальной кинетики затухания флуоресценции адсорбированного акридина и ее зависимости от длины волны излучения. Кроме того, по их мнению, спектры возбуждения включают в себя компоненты, относящиеся к молекулярной и протонированной форме (Рисунок 58), в то время как спектр излучения включает в себя только протонированную форму. Независимое объяснение вклада фотовозбуждения в протонирование акридина на поверхности SiO₂ было ими получено также при проведении адсорбции под UV-облучением. В данном случае адсорбция акридина на диоксиде кремния увеличилась по их данным примерно на 28% по сравнению с условиями низкой освещенности.

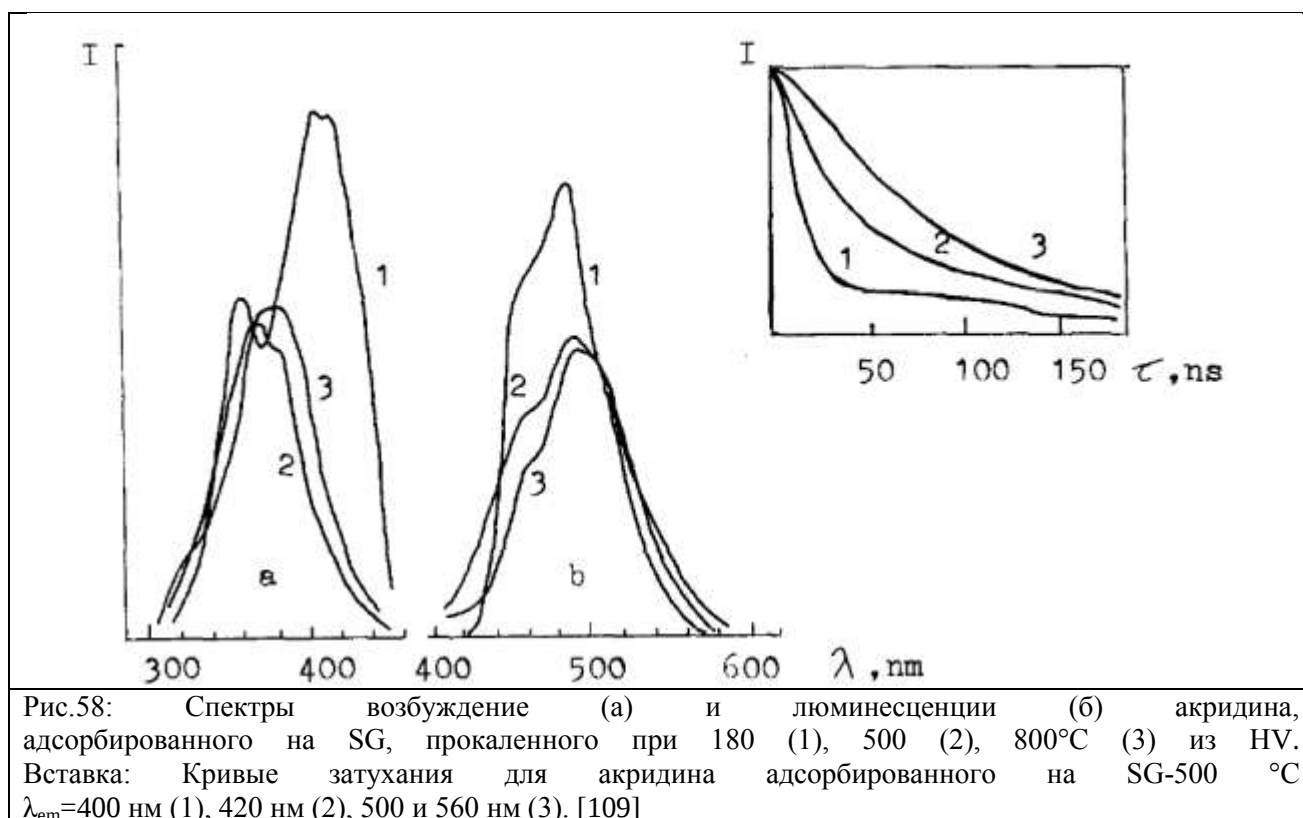


Рис.58: Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) акридина, адсорбированного на SG, прокаленного при 180 (1), 500 (2), 800°C (3) из HV. Вставка: Кривые затухания для акридина адсорбированного на SG-500 °C $\lambda_{em}=400$ нм (1), 420 нм (2), 500 и 560 нм (3). [109]

Для проверки факта наличия фотопереноса протона к молекуле акридина нами при приготовлении образцов под вакуумом часть образцов была приготовлена в темноте. Полоса 410 – 450 нм присутствует в спектре поглощения (возбуждения люминесценции) протонированного (водородосвязанного) акридина и отсутствует в спектре свободного акридина [130]. Измерение спектров люминесценции всех образцов начиналось с возбуждения в этой длинноволновой области спектра поглощения. Если перенос протона и/или образование водородной связи происходит под действием света, то для образцов, приготовленных в темноте, при возбуждении в этой области люминесценция бы не наблюдалась. Однако спектры люминесценции и возбуждения люминесценции всех образцов, приготовленных в вакууме, оказались сходными (рисунки 59, 60 и 61).

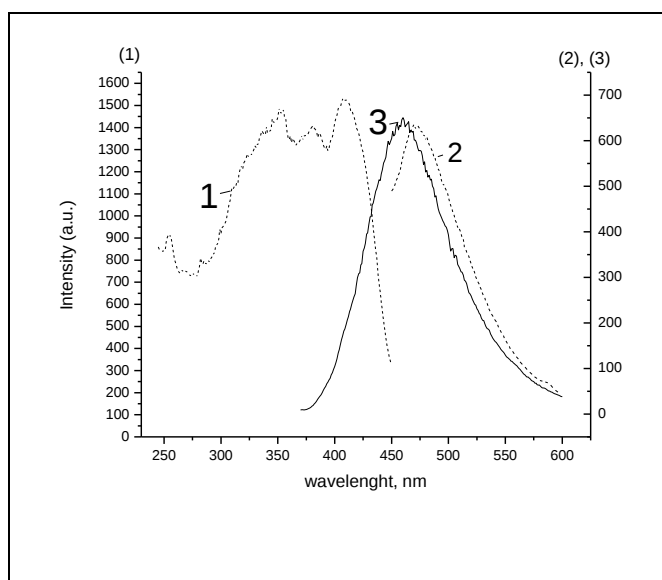


Рис. 59: Спектры акридина, адсорбированного на SiO_2 в темноте: возбуждение люминесценции, $\lambda_{\text{рег}}$: 1 - 470 нм; и люминесценции, λ_{ex} : 2 - 430 нм (I_{max} на 460 нм); 3- 354 нм (I_{max} на 470 нм).

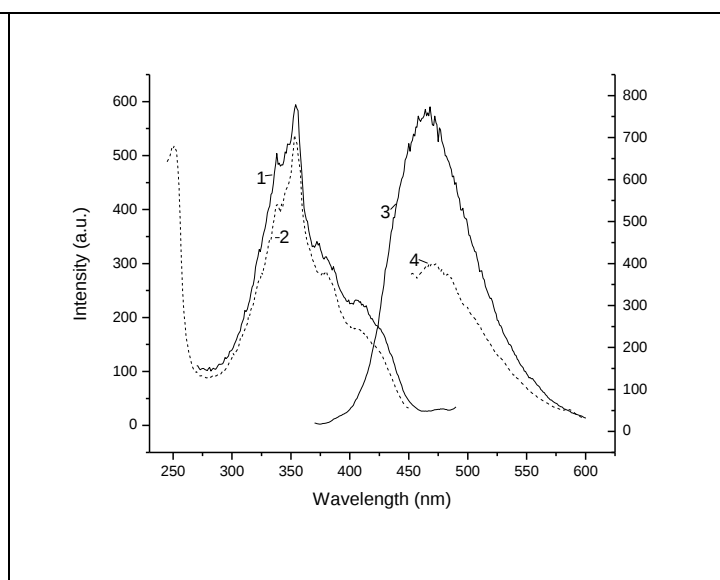


Рис. 60: Спектры акридина, адсорбированного на SiO_2 в темноте с добавлением паров воды: возбуждение люминесценции, $\lambda_{\text{рег}}$: 1 - 510 нм.; 2 - 470 нм; и люминесценции, λ_{ex} : 3 - 354 нм (I_{max} на 460 нм); 4 - 430 нм (I_{max} на 470 нм).

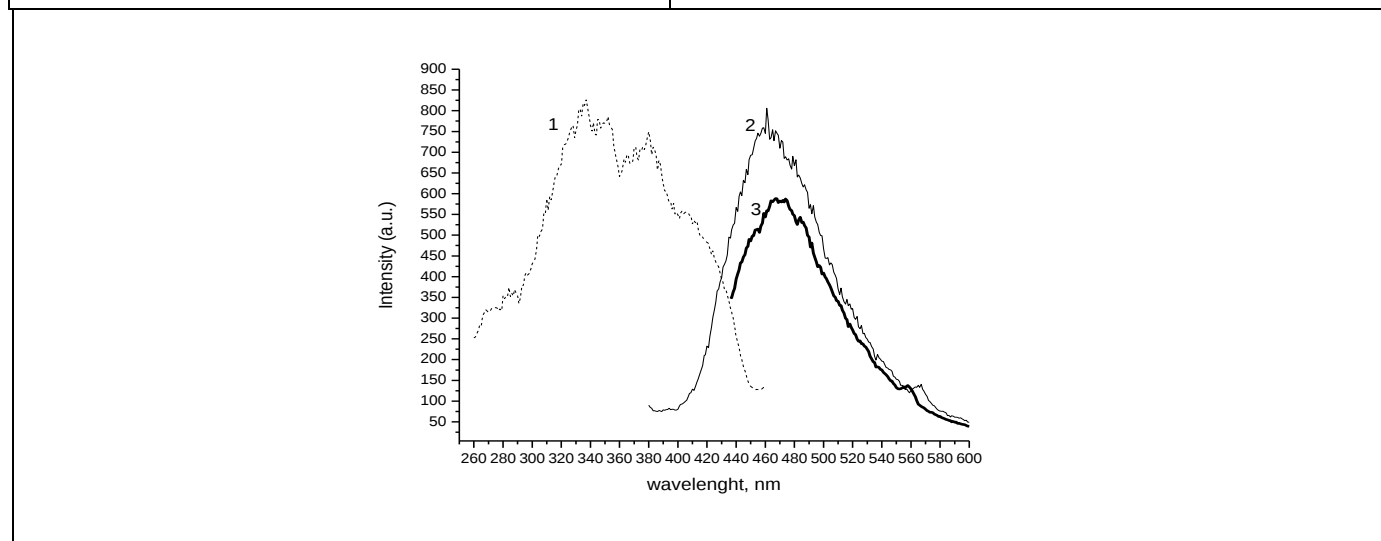
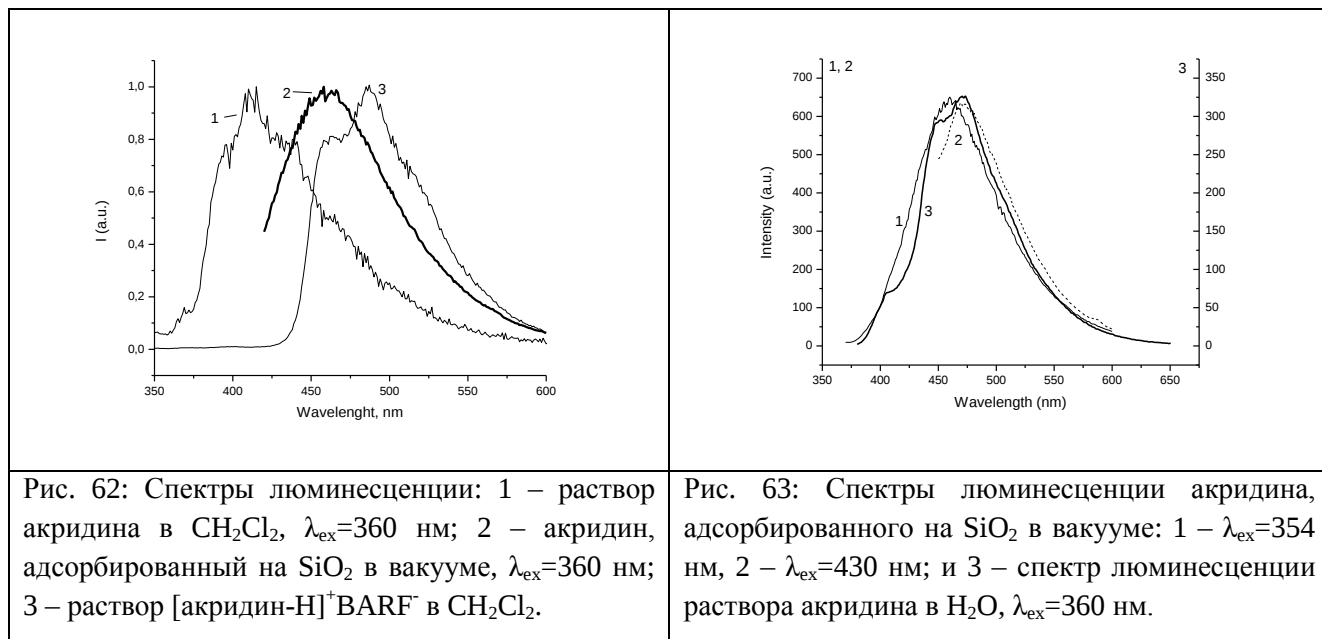


Рис. 61: Спектры акридина, адсорбированного на SiO_2 на свету с добавлением паров воды: 1 - возбуждения люминесценции, $\lambda_{\text{рег}}=480$ нм; и люминесценции: 2 - $\lambda_{\text{ex}}=360$ нм (I_{max} на 460 нм); 3 - $\lambda_{\text{ex}}=410$ нм (I_{max} на 470 нм).

Максимум люминесценции для всех образцов, приготовленных в вакууме, находится в районе 465 нм. При этом наблюдается некоторая зависимость положения максимума люминесценции от длины волны возбуждения. В спектрах возбуждения люминесценции тоже есть различия: в первую очередь они заключаются в перераспределении интенсивности по полосам. Однако в спектрах возбуждения люминесценции всех образцов мы видим наличие длинноволнового хвоста, характерного для водородосвязанного акридина [166].

На рисунке 62 представлены спектры люминесценции акридина, акридина,

адсорбированного на поверхность диоксида кремния под вакуумом и протонированного акридина с противоионом BARF^- . Примечательно, что положение максимума люминесценции адсорбированного акридина оказывается промежуточным между его протонированной и непротонированной формой. На рисунке 63 данный спектр также представлен в сравнении со спектром люминесценции водного раствора акридина. Мы видим, что максимумы люминесценции лежат примерно в одной и той же области.



Таким образом, полученные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции показали, что предварительная засветка образцов никак не влияет на параметры люминесценции, то есть фотопереноса протона не происходит. Однако, учитывая величину рК гидроксильных групп на поверхности диоксида кремния, о полном переносе протона говорить нельзя. Тем не менее, мы можем говорить о том, что акридин при адсорбции из вакуума образует сильную водородную связь с ОН-группами поверхности. Этот вывод мы можем сделать на основании анализа и сравнения спектров люминесценции растворов акридина и $[\text{акридин-Н}]^+\text{BARF}^-$ в дихлорметане, водного раствора акридина и адсорбированного акридина. При этом следует отметить, что положение максимумов люминесценции наших образцов акридина, адсорбированного из вакуума, совпадает с данными описанными в работе [109].

Температура, при которой диоксид кремния очищался, была недостаточной для полной дегидратации его поверхности, поэтому можно говорить о том, что на его поверхности находились сразу несколько типов адсорбционных центров, включая адсорбированную воду. Подтверждением этого является, во-первых, тот факт, что добавление паров воды в образцы не привело к существенным изменениям спектров образцов, а во-вторых, рисунок 63, на котором приведены спектры водного раствора акридина и его адсорбированного состояния. Так как

максимумы люминесценции для этих двух образцов лежат в одной области, можно предположить, что в обоих случаях акридин образует водородную связь с молекулой воды одинаковой геометрии.

С учетом информации о том, что поры мезопористых образцов оказываются недоступными для молекул пиридина, размер которых в три раза меньше размера молекулы акридина [167] с одной стороны, и данными что адсорбция акридина из спиртового раствора на поверхность SG показывает полное протонирование молекул без фотовозбуждения на обоих SG-180 и SG-800 образцах [109] с другой, можно предположить, что растворитель способствует проникновению акридина в поры диоксида кремния. В работе [109] предполагается, что молекулы спирта, действуют в качестве третьего компонента, который облегчает протекание процесса передачи и связи протона от ОН-группы к гетероатому акридинового азота.

Поэтому нами были приготовлены также образцы акридина, адсорбированного на поверхности диоксида кремния MCM-41 из раствора CH_2Cl_2 . На рисунке 64 приведены спектры люминесценции растворов акридина, протонированного акридина с противоионом BARF^- в CH_2Cl_2 и акридина, адсорбированного на поверхности диоксида кремния из раствора. В отличие от образцов, описанных выше, максимум люминесценция адсорбированного образца в данном случае находится на 528 нм, что значительно длинноволнее положения максимума люминесценции протонированного акридина. Форма полосы при этом оказывается колоколообразной.

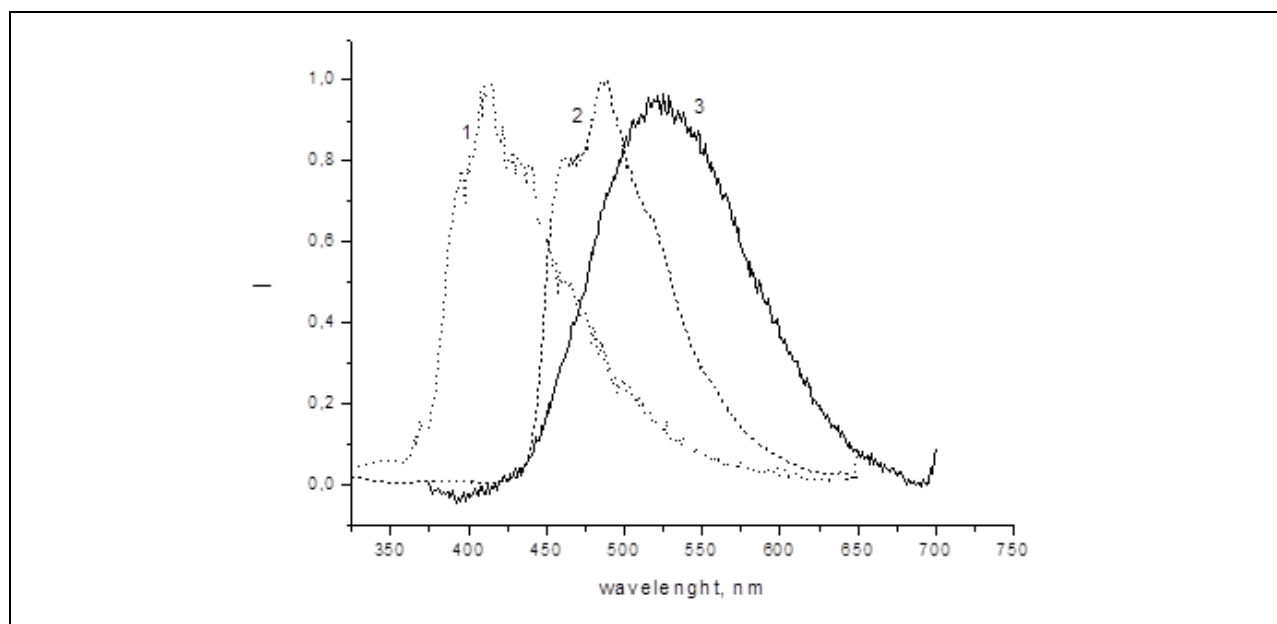


Рис. 64: Нормированные спектры люминесценции: 1 – раствора акридина в CH_2Cl_2 , 2 – раствора $[\text{акридина-H}]^+ \text{BARF}^-$ в CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{ex}}=360$ нм; 3 – акридин, адсорбированный на SiO_2 из раствора CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{ex}}=357$ нм.

Измерение кинетики люминесценции адсорбированного из раствора акридина в нс-диапазоне показало трехэкспоненциальный характер затухания: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + C$ с временами жизни: 3 ns ($A_1=157\ 000$), 15 ns ($A_2=118\ 000$) и 48 ns ($A_3=10\ 000$) независимо от регистрируемой спектральной области. В миллисекундном диапазоне было обнаружено затухание, раскладывающееся по двум экспонентам $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + C$ с временами жизни: 1 ms ($A_1=5$) и 15-20 ms ($A_2=0,3$). Времена жизни в наносекундном диапазоне может соответствовать флуоресценции, а в миллисекундном – замедленной флуоресценции или фосфоресценции.

Учитывая колокол-образную формула, а также сложное время затухания можно предположить, что мы наблюдаем люминесценцию эксимеров. Данные эксимеры могут образовываться при островковом типе адсорбции. При этом, учитывая наши результаты, полученные и описанные в разделе 3.2, можно предположить, что при данном способе приготовления образца акридин образовывал агрегаты перед тем, как «сесть» на поверхность.

ГЛАВА 5: АКРИДИН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

5.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТЫХ И ПРИМЕСНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ АКРИДИНА

В литературе описано 5 разных типов упаковки молекул в кристаллах акридина [110-116]. Полученные нами спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллического акридина, акридина, перегнанного в вакууме и очищенного методом возгонки представлены на рисунках 65 и 66.

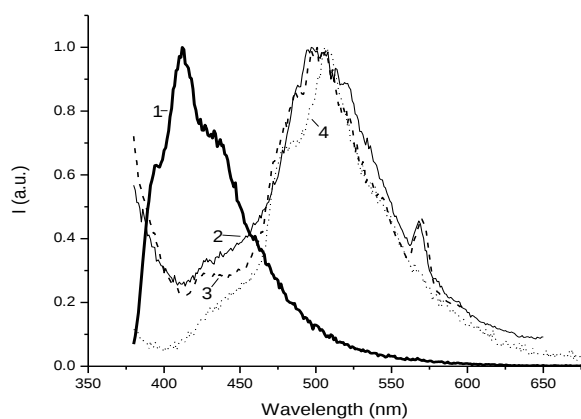


Рис. 65: Нормированные спектры люминесценции: 1 – раствор акридина в CH_2Cl_2 , $C=5.58 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – акридин, перегнанный в вакууме; 3 – акридин, очищенный методом возгонки; 4 – кристаллический акридин; $\lambda_{\text{ex}}=360$ нм.

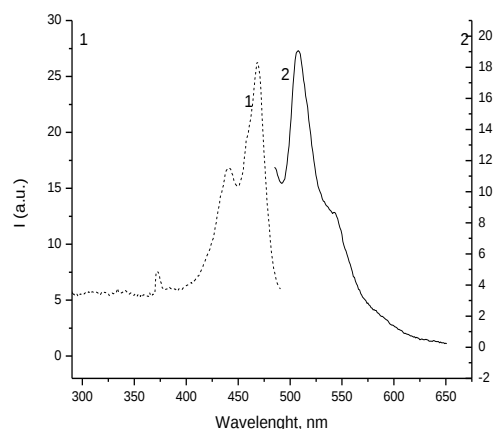
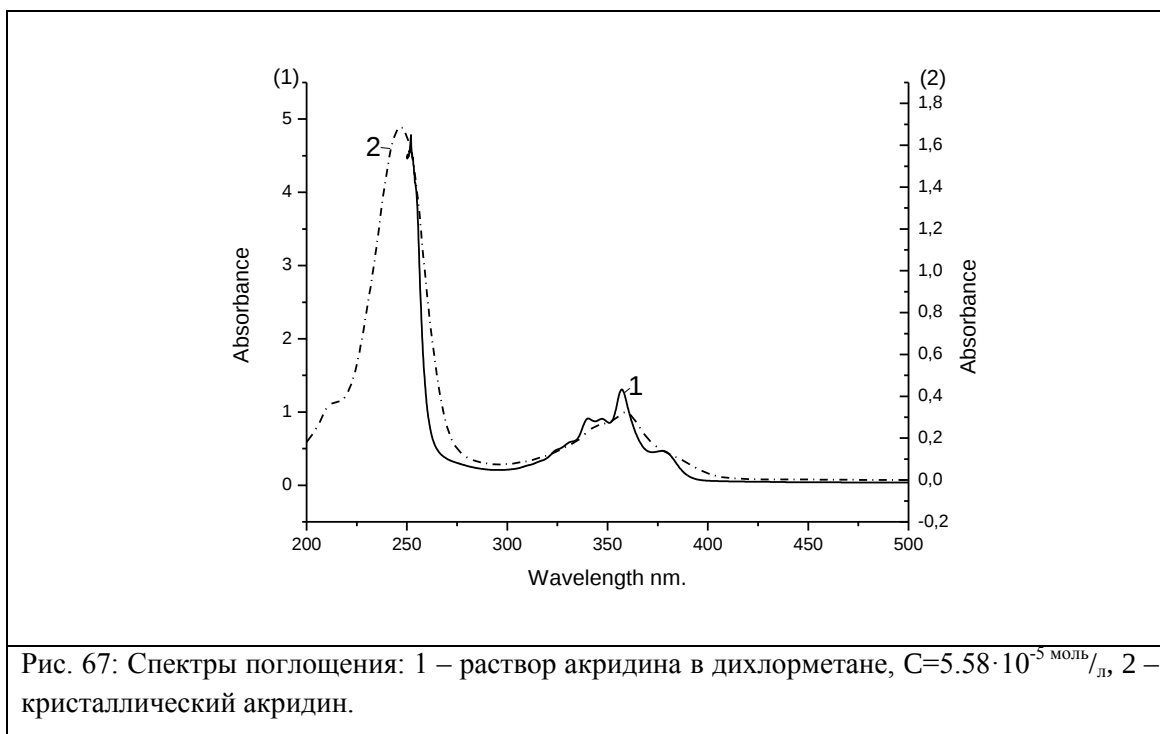


Рис. 66: Спектры кристаллов акридина: 1 – возбуждение люминесценции, $\lambda_{\text{рег}}=510$ нм и 2 – люминесценция, $\lambda_{\text{ex}}=468$ нм.

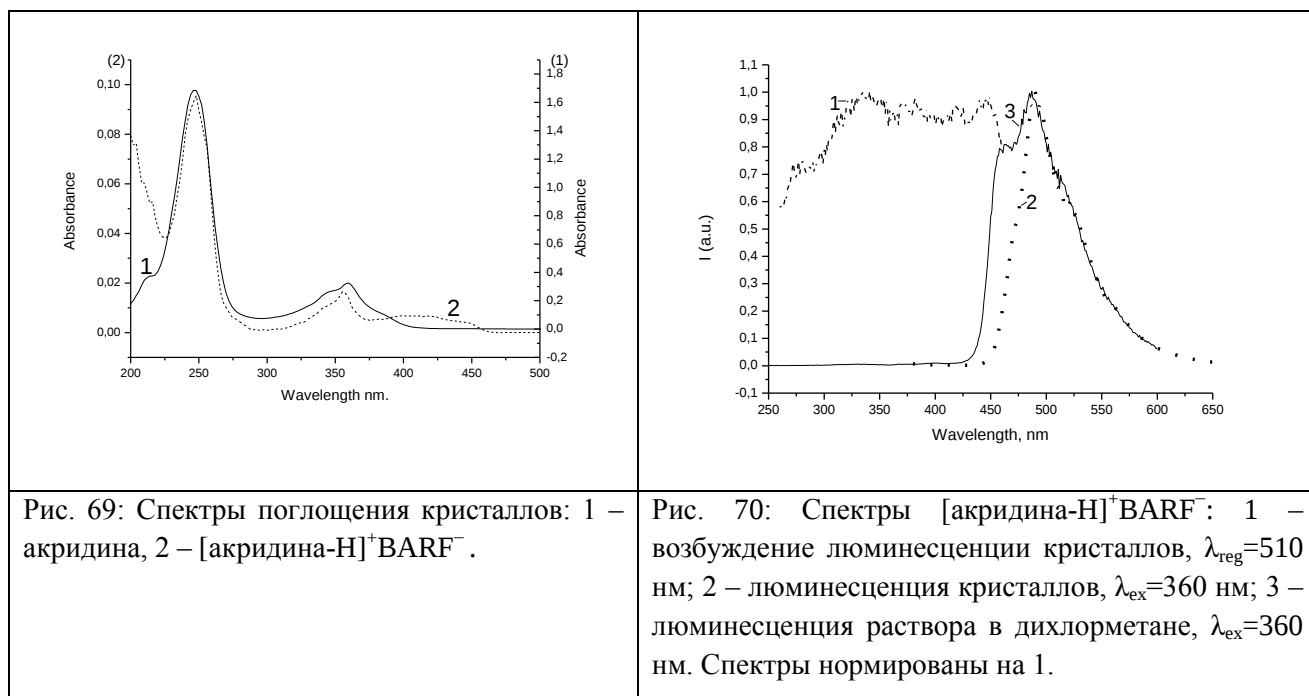
Согласно полученным данным кристаллический сдвиг для акридина составляет около 100 нм. При этом спектр поглощения лежит в той же спектральной области, что и спектр поглощения индивидуальной молекулы акридина (рисунок 67), а спектр возбуждения люминесценции смещается в длинноволновую область вслед за люминесценцией.



Значительный кристаллический сдвиг может говорить о высокой упорядоченности молекул к кристаллической решетке акридина. На основании литературных данных, [110-116], и полученных спектрах люминесценции кристаллов акридина, можно сказать, что в нашем случае мы имеем дело с акридином III, т.е. с кристаллической решеткой, представленной на рисунке 68. При этом важно отметить тот факт, что образцы приготавливались тремя способами, при этом все они являлись поликристаллами. То есть в образцах могли присутствовать совершенно разные типы кристаллов акридина, однако по спектрам люминесценции видно, то форма III является предпочтительной для упаковки молекул во всех рассмотренных трех случаях.



Длинноволновый сдвиг люминесценции акридина происходит также при его протонировании. При этом смещение полосы люминесценции происходит на 76,5 нм [153,166]. Поэтому был также приготовлен поликристаллический образец протонированного акридина. На Рисунке 69 приведены спектры поглощения кристаллов акридина в сравнении с поглощением кристаллов соли [акридин-Н]⁺BARF⁻. В спектре поглощения протонированной формы акридина в кристаллическом состоянии, так же как и для растворов, наблюдается длинноволновая полоса поглощения ((400 нм – 450 нм), которой нет в спектрах поглощения непротонированного акридина. Спектры люминесценции растворов и кристаллов [акридин-Н]⁺BARF⁻ лежат в одной области и отличаются отсутствием одной колебательной полосы в спектре кристаллического образца (Рисунок 70). Спектры возбуждения люминесценции и поглощения кристаллического образца лежат также в одной области.



Отсутствие смещения спектра люминесценции [акридина-Н]⁺BARF⁻ при его кристаллизации до положения люминесценции кристаллов акридина, можно объяснить тем, что анион BARF⁻ препятствует образованию агрегатов между катионами [акридин-Н]⁺, аналогичным тем, что образуются в кристаллах акридина.

В литературе есть данные о системах, в которых акридин образует водородную связь с другими органическими соединениями или протонируется в примесных и смешанных кристаллах [125, 126]. При этом данные о такой водородной связи получены теоретическими расчетами и кристаллографическими методами исследования. Мы же попытались идентифицировать водородную связь или перенос протона к акридину в кристалле спектрально-люминесцентным методом. Следует отметить, что изучение смешанных и

примесных кристаллов спектральными методами усложняется тем, что в таких системах возможен перенос энергии, что может сильно затруднить интерпретацию полученных результатов.

Нами был приготовлен примесный кристалл триазола (рисунок 71) с акридином. Акридин использовался в качестве примеси с относительной молярной концентрацией 10^{-2} . Триазол был взят в качестве матрицы так как нам не удалось зарегистрировать люминесценцию его чистых кристаллов, а также потому что у него есть лабильный протон, который может вступить в образование водородной связи с акридином. Также было принято решение использовать акридин в качестве примеси для того, чтобы в полученном образце не образовывались его стэкинг-агрегатов, которые потенциально могут усложнить интерпретацию полученных спектров.

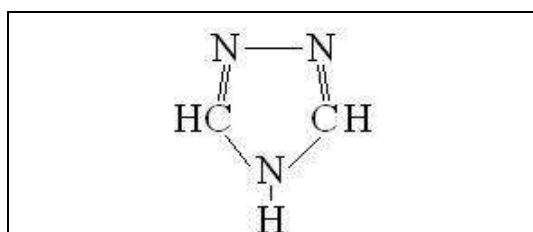


Рис. 71: Структурная формула триазола

Полученные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции (рисунок 72) могут свидетельствовать о том, что в приготовленном примесном кристалле происходит протонирование молекулы акридина. Данный вывод можно сделать на основании того, что максимум спектра люминесценции оказывается на той же длине волны, что и максимум полосы люминесценции раствора протонированного акридина с противоионом BARF^- . Кроме того в спектре возбуждения люминесценции присутствует полоса на 400 – 450 нм, характерная для протонированного акридина.

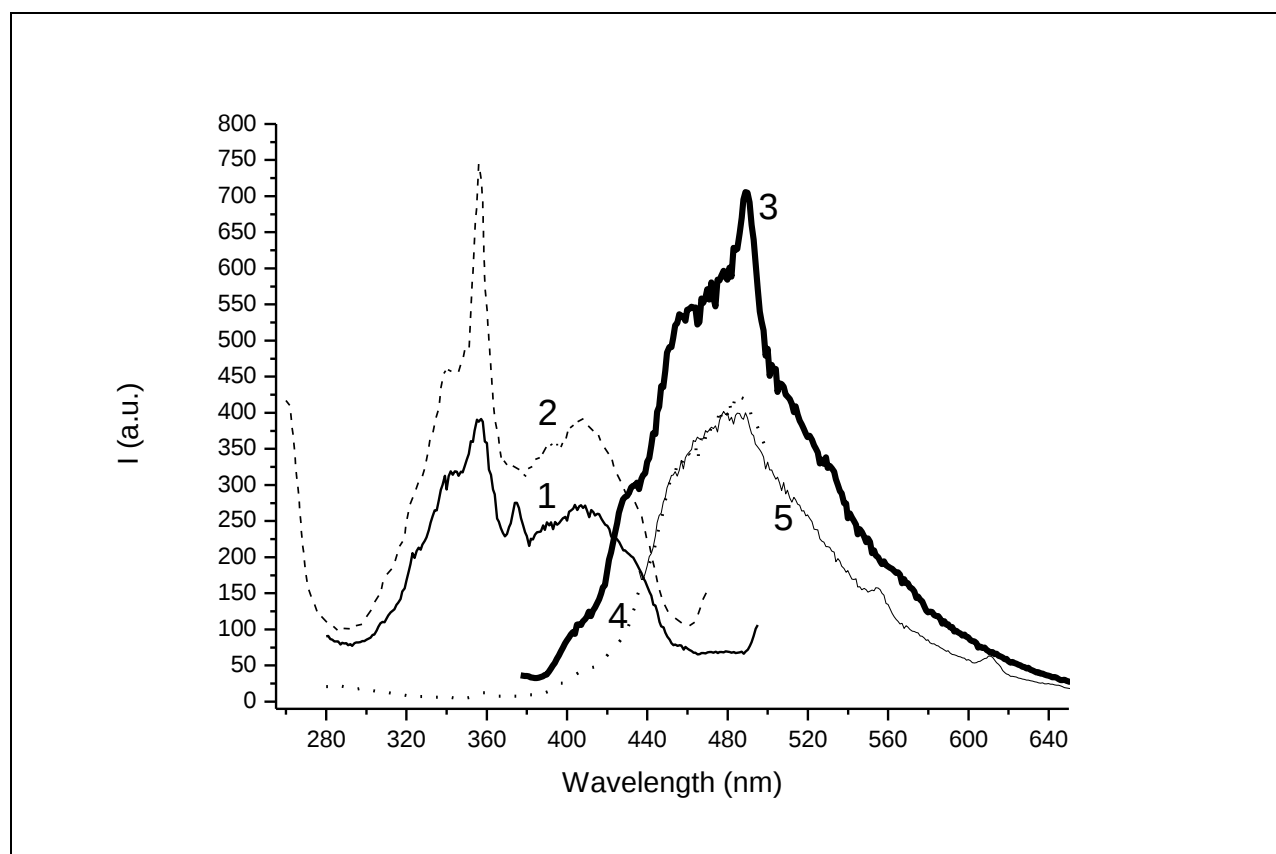


Рис. 72: Спектры поликристаллов триазола с примесью акридина ($C_{\text{акридина}}=10^{-2}$ моль/моль): возбуждение люминесценции: 1 – $\lambda_{\text{рег}}=515$ нм, 2 – $\lambda_{\text{рег}}=490$ нм; люминесценции: 3 – $\lambda_{\text{ex}}=357$ нм, 4 – $\lambda_{\text{ex}}=260$ нм, 5 – $\lambda_{\text{ex}}=405$ нм.

Резюмируя выше сказанное, можно сказать, что спектрально-люминесцентными методами была обнаружена реакция переноса протона в твердотельной фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

- Электронная и люминесцентная спектроскопия могут быть эффективно использованы в качестве инструмента для исследования водородной связи, образованной гетероароматическими соединениями с различными донорами протона в растворах, на поверхности и в кристаллах.

- Обнаружена зависимость положения максимума и интенсивности флуоресценции водородосвязанных комплексов акридина со спиртами и кислотами от значения pK_a донора протона. Чем ниже значение pK_a донора, тем больше bathochromic сдвиг полосы флуоресценции и тем больше ее интенсивность. Положение максимума люминесценции, и ее интенсивность могут быть использованы для оценки геометрии водородной связи.

- Увеличение концентрации акридина в растворе дихлорметана приводит к образованию супрамолекулярных структур. При значении концентраций от $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ до 0.2 mol/l наиболее вероятно образование J и H агрегатов. При большей концентрации образуются новые структуры, напоминающие по своим спектральным свойствам эксимеры. Люминесценция таких структур оказывается длинноволнее люминесценции кристаллического акридина.

- Акридин не протонируется на поверхности диоксида кремния. Наличие или отсутствие предварительной засветки образца не влияет на положение максимума люминесценции образца. Это означает, что фотопереноса протона при адсорбции акридина не происходит.

- При адсорбции акридина на поверхности диоксида кремния из вакуума акридин адсорбируется одиночными молекулами, образуя сильную водородную связь с неподеленным протоном адсорбционных центров поверхности диоксида кремния. При адсорбции акридина из раствора, на поверхности диоксида кремния образуются кластеры, обладающие эксимерной люминесценцией.

- Переход от растворов акридина к его кристаллической фазе сопровождается длинноволновым сдвигом на 100 нм, что оказывается больше чем при протонировании. Приоритетным типом упаковки молекул в кристаллах акридина при различных видах кристаллизации является форма акридина III.

- Отсутствие смещения полосы люминесценции $[\text{акридин-H}]^+ \text{BARF}^-$ при его кристаллизации до положения полосы люминесценции кристаллического акридина можно объяснить тем, что анион BARF^- создает пространственные препятствия для образования

агрегатов между катионами [акридин-Н]⁺, аналогичных тем, что образуются в кристаллах непротонированного акридина.

- Полученные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции примесного поликристалла триазола с акридином ($C_{\text{акридина}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/моль}$) свидетельствуют о том, что в данном поликристалле в твердой фазе произошло протонирование молекулы акридина.

Практическая значимость работы определяется в первую очередь тем, что акридин может быть использован в качестве зонда при экспериментальном исследовании такого нековалентного молекулярного взаимодействия как водородная связь. Использование электронной и люминесцентной спектроскопии является очень перспективным в основном из-за своей чрезвычайной чувствительности. И наконец, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях применима в различных состояниях материи.

Кроме того появляется возможность создания на основе J-агрегатов молекул акридина, микро- и наноразмерных устройств, например оптоэлектронных датчиков, дисплеев с цветовой настройкой, химических сенсоров, оптических волноводов и т.д. Перспектива применения J-агрегатов связана также с их использованием в органических светоизлучающих диодах в составе полимерных композитов на основе широкозонных полимеров, где эти супрамолекулярные структуры служат наноразмерными центрами свечения, имеющими близкие к монохроматическим полосы оптического излучения, расположенные в различных областях спектра. В результате в одной и той же полимерной матрице появляется возможность генерировать как индивидуальные полосы триады RGB, так и излучение с заданными координатами цветности.

Сформулированные в работе закономерности могут быть перенесены и на другие комплексы со сходными фотофизическими свойствами. Например, с большой вероятностью описанными методами может быть сделана оценка геометрии водородной связи для комплексов фенола с различными основаниями. Методы электронной и люминесцентной спектроскопии значительно проще в применении нежели, например, метод ЯМР. Данное преимущество делает более доступным в использовании, например, метод экспресс-оценки кислотности адсорбционных центров на поверхности диоксида кремния.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Москва, В.В. Водородная связь в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – N2. – С.58-64
 2. Albà, M.M. Replicative DNA polymerases / M.M. Alba // Genome Biol – 2001; 2 (1).
 3. Chalikian T., Völker J., Plum G., Breslauer K. A more unified picture for the thermodynamics of nucleic acid duplex melting: a characterization by calorimetric and volumetric techniques /T. Chalikian, J. Völker, G. Plum, K. Breslauer // Proc Natl Acad Sci USA – 1999. 96 (14): 7853–8.
 4. Gilli, G., Gilli, P. The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory / G. Gilli, P. Gilli – United States by Oxford University Press Inc., New York, 2009, - pp. 337.
 5. Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L. Hydrogen Transfer Reactions / J.T. Hynes, J.P. Klinman, H.H. Limbach, R.L. Schowen // - Weinheim: WILEY VCH, 2007. V. 1–4.
 6. Lesnichin S.B., Tolstoy P.M., Limbach H.H., Shenderovich I.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. – P. 10373–10379.
 7. Arroyo S.T., Garcia A.H., Martin J.A.S. // Chem. Phys. 2008. V. 353. – P. 73.
 8. Sharif S., Shenderovich I.G., Gonzalez L., Denisov G.S., Silverman D.N., Limbach H.H. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. – P. 6084–6093.
 9. Tyler, B.N., Chichak, K., Neil, R.B. Strong and directed association of porphyrins and iron(terpyridine)s using hydrogen bonding and ion pairing / B.N. Tyler, K. Chichak, R.B. Neil // Tetrahedron – 2002, Volume 58, Issue 4. – pp. 639-651.
 10. Hidalgo, J., Sánchez-Coronilla, A., Muñoz, M.A., Carmona, C., Balón, M. Fluorescence quenching of betacarboline (9H-pyrido[3,4-b]indole) induced by intermolecular hydrogen bonding with pyridines / J. Hidalgo, A. Sánchez-Coronilla, M.A. Muñoz, C. Carmona, M. Balón // Journal of Luminescence. – 2007. Volume 127, Issue 2. – pp. 671-677.
 11. Mostafa, M.H., Khalil, F.C., De Schryver, Keller, H., Lehn, J.-M. Fluorescence quenching in molecular recognition by hydrogen bonding / M.H. Mostafa, F.C. Khalil, De Schryver, H. Keller, Lehn, J.-M. // Supramolecular Science. – 1995. – Volume 2, Issues 3–4. – pp. 175-182.
 12. Jerzy Herbich, Jacek Waluk, Randolph P. Thummel, Chi-Ying Hung. Mechanisms of fluorescence quenching by hydrogen bonding in various aza aromatics // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1994. Volume 80, Issues 1–3, – pp. 157-160.

-
13. Tolstoy P.M., Koepe B., Denisov G.S., Limbach H._H. // *Ang. Chem.* – 2009. V. 121. – P. 5855–5858.
 14. Коеппе В., Толстой Р.М., Лимбах Н.Н. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. V. 133. – P. 7897–7908.
 15. Денисов Г.С., Михеев В.А., Сокольников А.Б., Соколькова Т.В., Терушкин Б.С., Шрайбер В.М. // *ЖПС* – 1985. – Т. 42. № 1. – С. 66.
 16. Теренин А.Н., Фотоника молекул красителей / А.Н. Теренин – изд. «Наука», Ленинград, 1967 г. – 616 с.
 17. Нурмухаметов Р.Н., Поглощение и люминесценция ароматических соединений / Р.Н. Нурмухаметов – изд. «Химия», Москва, 1971.
 18. Golubev N.S., Smirnov S.N., Schah-Mohammedi P., Shenderovich I.G., Denisov G.S., Gindin V.A., Limbach H.-H. // *Russian J. Gen. Chem.* – 1997. – issue 67, – pp. 1150-1155.
 19. G.P. Alexandrova, A.I. Bychneva, L.A. Ignateva, L.V. Levshin // *Journal of application spectroscopy.* – 1970. vol. 2. – pp. 255-261.
 20. I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. 107, – pp. 11924-11939.
 21. Лёвшин Л.В., Хованский А.П. // *Оптика и Спектроскопия.* – 1957. том 2, выпуск 6, – С. 747 – 754.
 22. Денисов Г.С., Дельнов А.Н. // *Вестник ЛГУ,* - 1989. – сер.4, вып. 3 (№18).
 23. E. Todd Ryan, Tao Xiang, Keith P. Johnson and Marye Anne // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – 101. – pp. 1827 – 1835.
 24. E. Libowitzky, // *Monats. Chem.* – 1999. 130, – p. 1047.
 25. A. Lautié, F. Froment, A. Novak // *Spectr. Lett.* – 1976. 9, – p. 289.
 26. A. Novak // *Struct. Bonding.* – 1974. 18, – p. 177.
 27. A.V. Iogansen // *Spectrochim. Acta A.* – 1999. 55, – p. 1585.
 28. N.D. Sokolov, M.V. Vener, V.A. Savel'ev // *J. Mol. Struct.* – 1990. 222, – p. 365.
 29. M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov, V.G. Tsirelson // *J. Comput. Chem.* – 2012. 33, – p. 2303.
 30. A. Filarowski, A. Koll // *Vibr. Spectr.* 1998. 17, – p. 123.
 31. Y. Marechal, A. Witkowski // *J. Chem. Phys.* – 1968. 48, – p. 3697.

-
32. P.M. Tolstoy, B. Koeppe, G.S. Denisov, H.-H. Limbach // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2009. 48, – p. 5745.
33. B. Koeppe, P.M. Tolstoy, H.-H. Limbach // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – N133, – p. 7897.
34. Нурмухаметов Р.Н. // *Успехи химии.* – 1967. – 36. – С. 1629.
35. Zimmerman H., Yoop N. // *Z. Electrochem.* – 1961, – 65, 61, 66.
36. Gropper H., Dorr F., *Ber. Bunsenges.* // *Phys. Chem.* – 1963. – 67. – P. 46.
37. Dorr F., Gropper H., *Ber. Bunsenges.* // *Phys. Chem.* – 1963. – 67. – P. 193.
38. El-Sayed M.A., Brewer R. // *J. Chem. Phys.* – 1963. – 39. – P. 1623.
39. Orgel L. // *J. Chem. Soc* – 1955. – P. 121.
40. Platt J.R. // *J. Chem. Phys.* – 1950. – 18. – P. 1168.
41. Goodman L, Shull H. // *J. Chem. Phys.*, – 1954. – 22. – P. 1138.
42. Goodman L., Harrell R.W. // *J. Chem. Phys.* – 1959. – 30. – P. 1131.
43. Goodman L. // *J. Molec. Spectr.* – 1961. – 6. – P. 109.
44. Guilbault G.G. *Fluorescence, Theory, Instrumentation, Practice* // Marsil. – 1967.
45. Mataga N. // *Bull. Chem. Soc., Japan.*, – 1958. – 31, – pp. 459-487.
46. Ермолаев В.Л., Свиташев К.К., // *Оптика и Спектроскопия*, – 1959. – 7. – С. 664.
47. Ермолаев В.Л., Котляр И.П. Свиташев К.К. // *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, – 1960. – 24, С. 492.
48. Ермолаев В.Л., Котляр И.П. // *Оптика и Спектроскопия.* – 1960. – 9, Р. 353.
49. El-Sayed M.A., Kasha M. // *Spectrochim. Acta.* – 1959. –15, Р. 758.
50. El-Sayed M.E. // *J. Chem. Phys.*, – 1963. – 38, Р. 2834.
51. L.A.Diverdi et al. // *J.Phys.Chem.* – 1984. – 88(16), – P. 3447.
52. Sandorfy: *Can. JC* 31 (53) 439; Терпугова: Дисс. [Томский университет (1960)]
53. Terenin A. N., Vilessov. // *Adv. Photochem.* 2 (64) – P. 385.
54. Черкасов А.С., Веселова Т.В., Викторова Е.Н. и др. Особенности люминесценции органолюминофоров в водно-мицеллярных растворах // *Изв. АН СССР – сер. физ.* – 1982. – Т. 46. - № 2. – С. 311-317

-
55. Бисенбаев А.К., Вязанкина Л.А., Мукушев Б.Т. и др. Исследования процессов ассоциации молекул красителей в водных растворах полиэлектролитов // Ж. прикл. спектр. – 1994. – Т. 60. - № 5-6 – С. 406-410.
56. Низамов Н., Хидирова Т.Ш., Захидов У. и др. Люминесценция ассоциированных молекул и комплексов органических красителей в растворах // Изв. АН СССР – сер. физ. – 1990. – Т. 54. - № 3. – С. 502-506.
57. Низамов Н., Хидирова Т.Ш., Юнусова М. Люминесценция разнородных димеров некоторых полиметиновых красителей в дихлорэтаноле // Ж. прикл. спектр. – 1991. – Т. 55. - № 5. – С. 881-884.
- 58 . Низамов Н., Умаров К.У., Атаходжаев А.К. Спектроскопическое исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах пиронина G и новометиленового голубого // Ж. прикл. спектр. – 1979. – Т. 30. - № 4. – С. 651-657.
- 59 . Позин, С.И., Строение J-агрегатов как центров свечения в полимерных электролюминесцентных структурах: дис. ... канд. хим. наук по специальности физическая химия, / ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, М., – 2012. – 214 с.
60. Foster Th., Kasper K., // Z. Phys. Chem. N.F., – 1954. – V.1. – p. 275.
61. Stevens B. // Spectrochim. Acta. – 1962. – V.18, – P. 439.
62. Konijnenberg E. Murrell J.N., Tanaka J., // Mol. Phys., – 1964. – V.7, P. 363.
63. Yang Liu, Xutang Tao, Fuzhi Wang, Jinghua Shi, Jianliang Sun, Wentao Yu, Yan Ren, Dechun Zou, and Minhua Jiang. Intermolecular Hydrogen Bonds Induce Highly Emissive Excimers: Enhancement of Solid-State Luminescence / J. Phys. Chem. C // – 2007. – V.111, pp.6544-6549.
64. Теренин А.Н., Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. // Л. Наука. – 1975. – 439 с.
65. Terenin A.N. // Adv. Catalys., – 1964. – V. 15. – P. 227.
66. Leftin H., Hobson H. // Adv. Catalys., – 1964. – V. 14. – P. 115.
67. Коротков В.И., Фотопроцессы в сложных молекулах на границе раздела фаз: дис. ... доктора физ.-мат. наук: 01.4.14 / Коротков Валентин Иванович. – Санкт-Петербург, – 1997. – 316 с.

-
68. Еременко А.М., Благовещинский В.В., Янкович В.И., Электронное донорно-акцепторное взаимодействие антрацена с дегидроксилированной поверхностью силикагеля и аэросила. // Теорет. и эксперим. химия., – 1986. – Т. 22, N 6, – С. 693-698.
69. Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М., Янкевич В.Н., Низкотемпературные спектры флуоресценции антрацена, адсорбированного на кремнеземах, при селективном лазерном возбуждении. // Опт. и спектр., – 1988. – Т. 64, Вып. 2, – С. 320-324.
70. Быковская Л.А., Куликов С.Г., Еременко А.М., Янкевич В.Н., Низкотемпературные спектры флуоресценции адсорбатов перилена при селективном лазерном возбуждении. // Опт. и спектр., – 1988. – Т. 65, Вып. 4, – С. 904-908.
71. Александрова Г.П., Бучнева А.И., Игнатьева Л.А., Левшин Л.В., Люминесценция акридина на поверхности катализаторов SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. // Ж. прикл.спект. – 1970. – Т. 13, N 2, – С. 255-261.
72. Бучнева А.И., Игнатьева Л.А., Левшин Л.В., Люминесцентный метод изучения активных кислотных центров окисных катализаторов., // Ж. прикл.спект., – 1971. – Т. 15, N 3, – С. 436-442.
73. Эварестов Р.А., Квантовомеханические методы в теории твердого тела. // Л. Изд-во ЛГУ, – 1982. – 279 с.
74. Karagounis G., Issa R.M., Über die IR- und Raman spectren adsorbierter Moleküle. // Z. Elektrochem., – 1962. – Bd. 66, N 10, – pp. 874-880.
75. De Boer J.H., Atomic forces and adsorption. // Adv. Colloid. Sci., – 1950. – V. 3. – pp. 1-66.
76. Киселев А.В., Лыгин В.И., Инфракрасные спектры и термодинамические свойства воды, адсорбированной на гидратированной поверхности кремнезёмов. // Коллоидный жур., – 1961. – Т. 23, N 2, – С. 157-162.
77. Киселев А.В., Лыгин В.И., Исследование адсорбции бензола и гексана на кремнеземе методом инфракрасной спектроскопии. // Коллоидный жур., – 1961. – Т. 23, N 5, – С. 574-581.
78. Акопян, М.Е. ИК-спектроскопия в исследование поверхности / М.Е. Акопян. – Успехи фотоники. Вып. 9, Л. Изд-во ЛГУ. – 1987. – 220 с.
79. Dovesi R., Pisany C., Ricca F., Roetti C. // J. Phys. Chem. Phys., – 1976. – V. 65, N 8, – P. 3075-3082.
80. Головатый В.Г., Бондаренко Р.Н., Кароль Э.Н. // Теорет. и эксперим. хим., – 1975, – Т. 11, N 3, – С. 349-355.

-
81. Тертых В.А., Павлов В.В., Мащекно В.М., Чуйко А.А. // Докл. АН СССР – 1972, – Т. 201, N 4, – С. 914-916.
82. Горлов Ю.И., Конопля М.М., Чуйко А.А. // Теорет. и эксперим. хим., – 1980, – Т. 3, N 3, – С. 333-338.
83. Stober W. // Kolloid. Z., – 1956, – V. 145, N1, – pp. 17-21.
84. Vates D.J.C. // Proc. Reg. Soc., London A. – 1954, – V. 224, N1159, – pp. 526-544.
85. Maroyo A.J.G., Griot O. // Ann. Asoc. quit. argent, – 1970, – V.58, N1, pp. 175-180.
86. Зирифьянц Ю.А., Киселев В.Ф., Хрусталеv С.В. // Связанная вода в дисперсных системах., – 1974, Вып. 3, – С. 74-83.
87. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Журавлев Л.Т. // Журн. физ. химии, – 1964, Т. 38, N 8, – С. 2047-2054.
88. Baverer M., Bastik J. // J. chim. phys. tn phys.- chym. biol., – 1969, – V.66, N5, – pp. 935-939.
89. Давыдов В.Я., Киселев А.В. // Журн. физ. химии, – 1963., – V.37, N11, – pp. 2593-2596.
90. Ron A., Folman M., Schnepf O., Electronic spectrum of adsorbed benzene. // J. Chem.Phys., – 1962, –V.36, N9, – P. 2449-2455.
91. Чуйко А.А., Оченко В.М., Тертых В.А., Соболев В.А. // Адсорбция и адсорбаты, – 1975, – N3, – С. 69-73.
92. Чуйко А.А., Тертых В.А., Соболев В.А. // Укр. хим. журн., – 1972, – Т. 38, N 8, – С. 744-779.
93. Low M.J.D., Ramasubramanian N. // J. Phys. Chem., – 1966, – V. 70, N9, – P. 2740-2746.
94. Karagounis G., Peter O., Über das Ifrarotspektrum organischer Verbindungen gespreitet in dünnen Schichten auf oberflächen von Ionengittern. // Z. Elektrochem., – 1959, – Bd. 63, N9/10, – pp. 1120-1133
95. Oclkrug D., Erbse H., Plauschinat M., Lumineszenz adsorbierter aromaten. II. Bildung Von donator - acceptor - komplexen mit Aluminiumoxidoberflächen // Z. Phys. Chem. Neue Folge., – 1975, – Bd. 96, – pp. 283-296.
96. Махмудов А.А., Хкимов З.М., Левин А.А., и др. // Физика твердого тела, –1984, – Т. 26, N7, – С. 2759-2765.
97. Tadayoshi T., Hroyuki H. // Bull Chem. Soc. Japan., – 1969, – V. 42, – P. 3369.

-
98. Alfimov M.V., Batekha I.G., Sheck Yu.B., Gerko V.I. // *Spectrochim. Acta.*, – 1971, – V. 27A, – P. 329.
99. Герко В.И., Шекк Ю.Б., Батеха И.Г., Алфимов М.В. // *Оптика и спектрск.*, – 1971, – Т. 30, – С. 456.
100. Смирнов В.А., Назаров В.Б. и др. // Тезисы докладов на II Всесоюзном совещание по фотохимии. Сухуми, изд-во МГУ, – 1974, – С. 201.
101. Mizutani S., Nakajima Y., Shimokoshi K., Sato S. // *Bull Chem. Soc. Japan.*, – 1970, – V. 43, – P. 2002.
102. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Шекк Ю.Б. // *Химия выс. энергий.*, – 1968, – Т. 2, N3, – С. 215.
103. Oclkrug D., Plauschinat M., Kessler R., Radiative and nonradiative transitions in aromatic molecules chemisorbed on γ -alumina. // *J. Luminescence.*, – 1979, – V.18/19, N 1, – P. 434-438.
104. Oclkrug D., Plauschinat M., Fluorescence of adsorbed aromatic hydrocarbons. Molecular and donator-acceptor interactions with the surface of Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 . // *Z. Phys. Chem.*, – 1980, Bd. 123, – pp. 163-172.
105. Чувылкин Н.Д. // *Журн. физ. химии*, – 1985, – Т. 59, N 5, – С. 1085-1098.
106. Киселев А.В., Лыгин В.И. // *Коллоид. журн.*, – 1959, – Т. 21, N 5, – С. 581-587.
107. Моррисон С. // *Химическая физика поверхности твердого тела* / М. Мир. – 1980. – 488 с.
108. Эварестов Р.А. // *Журн. физ.хим.*, – 1985, – Т. 59, N5, – С. 1193-1202.
109. Samchuk A., Smirnova N.P., Eremenko A. M. Spectral parameters and photoprotolytic interactions for acridine adsorbed on silicas. // *Surface Chemistry Institute, Ukrainian Academy of Sciences, Kiev*, – 1989, – pp. 195-198.
110. Williams J.O., Clarke B.P., Acridine: An Investigation of its Molecular and Crystalline Photophysical Behaviour, // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, – 1977., – 73, – pp. 514-525.
111. Clarke Brian P., Thomas J.M., Williams J.O, The relationship between crystallographic structure and luminescence in single crystals of acridine // *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, – 1975. – Volume 35, number 2, – pp. 251-254.
112. Williams J.O, Clarke Brian P., Shaw M.J. On the dual character of the fluorescence spectrum and lifetimes of Acridine II // *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, – 1976. – Vol. 39, number 1.
113. Lowde R.D., Phillips D.C. and Wood R.G., // *Acta Cryst.*, – 1953, – 6, – P. 553

-
114. Phillips D.C., *Acta Cryst.*, – 1956, – 9, – P.237.
115. Phillips D.C., Ahined F.R. and Barnes W.H., // *Acta Cryst.*, – 1960, – 13, – P. 365.
116. Kitaigorodskii A.I. in *Ogmzic Crystals und Molecules* // Academic Press, New York – 1973.
117. Cohen M.D., Lcldmer Z. and Yakhot V., // *Phys. Star. Solidii*, – 1975, – 67(b), 51.
118. Eirks J.B. in *Organic Photophysics*, ed. J. B. Birks, John Wileyhltherscience, – 1975, – vol. 2, – p. 409.
119. J. B. Birks, // *Rep. Progr. PAYS.*, – 1975, – 38, – 903.
120. Masetti F., U hlazzucato and J. B. Birks, // *Chem. Phys.*, – 1975, – 9, 301. l7 e.g.,
121. Ziegler S.M. and El-Sayed M. A, // *J. Chem. Phys.*, – 1970, – 52, P. 3257.
- 122.. Erniolaev V.L. // *Optics Spectr.*, – 1961, – 10, P. 492.
123. Clarke B.P., Thomas J. M. and Williams J.O., // *Chem. Phys. Letters*, – 1975, – 35, – P. 251.
124. R. Cohen, 2, Ludmer and V. Yakhot // *Phys. Letters*, – 1975, – 35, – P. 290.
125. Xuefeng Mei, Christian Wolf, Neutral and Ionic Supramolecular Structures of Unsaturated Dicarboxylic acids and Acridine: Significance of molecular Geometry and proton transfer, // *J. Org. Chem.*, – 2004, – pp. 4340-4347.
126. Craig D.P., Lindsay R.N., Ogilvie J.F., Crystal constraints and photochemical H-transfer in the acridine-fluorene mixed crystals // Research School of Chemistry, Australian National University, P.O. Box 4, Canberra, A.C.T. 2601, Australia
127. Клименко В.Г., Гаспилевич А.Е., Шигорин Д.Н., Исследование мультиплетной структуры квазилинейчатого спектра молекул с близлежащими энергиями разной орбитальной природы в твердых растворах. // *Журн. физ. химии.*, – 1980, – Т. 54, – С. 374-378.
128. Шигорин Д.Н. // *Журн. физ. химии.*, – 1970, – Т. 44, – С. 2681.
- 129 . Kellmann A., Photochemical reactions of acridine in hydrogen-containing solvents // *Bulletin des societies chimiques Belges*. – 1962, – 71 811-18.
130. Rozhkova Yu.A., Gurinov A.A., Orlova A.O., Maslov V.G., Shenderovich I.G., Korotkov V.I., // *Optics and spectroscop*, – 2012, – Vol. 113, №3, – pp. 275-278
131. Мейстер Т.Г., Клиндухов В.П. // *Водородная связь*. М.: Наука, – 1981. – С. 39.
132. Штерн Э., Тиммонс К. *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*. М.: Мир, – 1974. – 296 с.

-
133. Dewar M.J.S., Longuet_Higgins H.C. // Proc. Phys. Soc. A. – 1954. – V. A67. – P. 795.
- 134 Murrell J.N. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. N.Y., – 1963. – 328 p.
135. Bloor J.E., Brearley N. // Can. J. Chem. – 1965. – V. 43. – P. 1761–1769.
- 136 . Landner S.J., Becker R.S. // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – P. 2481.
137. Ulstrup J. Charge transfer processes in condensed media.// Springer, – 1979.
138. Golubev N.S., Smirnov S.N., Schah-Mohammedi P., Shenderovich I.G., Denisov G.S., Gindin V.A., Limbach H.-H., // Russ. J. Gen. Chem. – 1997. – 67. – P.1082.
139. Tolstoy P.M., Smirnov S.N., Shenderovich I.G., Golubev N.S., Denisov G.S., Limbach H.-H., // J. Molec. Struct. – 2004. – 700 – P.19.
140. Sharif S., Shenderovich I.G., González L., Denisov G.S., Silverman D.N.; Limbach H.-H., // J. Phys. Chem. A – 2007. – 111. – P. 6084.
141. Shenderovich I.G., Limbach H.-H., Smirnov S.N., Tolstoy P.M., Denisov G.S., Golubev N.S., // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – 4. – P. 5488.
142. Detering C., Tolstoy P.M., Golubev N.S., Denisov G.S., Limbach H.-H., // Doklady Phys. Chem. – 2001. – 379 1.
143. Lesnichin S.B., Tolstoy P.M., Limbach H.-H., Shenderovich I.G., // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – 12. – P. 10373.
144. Pietrzak M., Wehling J.P., Kong S., Tolstoy P.M., Shenderovich I.G., Lo'pez C., Claramunt R.M., Elguero J., Denisov G.S., Limbach H. H., // Chem.–Eur. J. – 2010. – 16. – P.1679.
145. Guilbault G.G., // Fluorescence, Theory, Practice, Marsii – 1967.
146. Mataga N., // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1958. – 31 – P. 459.
147. Ermolaev V.L., Kotlyar I.P., Optics and Spectroscopy, – 1960. – 9. – P.353.
148. Nurmukhametov R.N., Shigorin D.N., Kozlov Yu.I., Pushkov V.A., // Optics and Spectroscopy – 1961. – 11. P. 327.
149. Nurmukhametov R.N., // Uspekhi Khimii, – 1967. – 36, – P.1629.
150. El-Sayed M.E., // J. Chem. Phys., – 1963. – 38., – P.2834.
151. Tolstoy P.M., J. Guo, B. Koeppe, Golubev N.S., Denisov G.S., Smirnov S.N., Limbach H.-H., // J. Phys. Chem. A – 2010, – 114. – P. 10775.
152. Uzhinov B.M., Khimich M.N., // Russ. Chem. Rev. – 2011. – 80. – P.553.

-
153. Constanciel R., Chalvet O., Rayez J.-C., // Theoret. Chim. Acta (Berl.) – 1975. – 37. – P.305.
- 154 Lorente P., Shenderovich I.G., Golubev N.S., Denisov G.S., Buntkowsky G., Limbach H.-H., // Magn. Reson. Chem. – 2001. – 39. – P.18.
155. Martynov I.Yu., Demyashkevich A.B., Uzhinov B.M., Kuz'min M.G., // Russ. Chem. Rev. – 1977. – 46 1.
156. Gao BR, Wang HY, Hao YW, Fu LM, Fang HH, Jiang Y, Wang L, Chen QD, Xia H, Pan LY, Ma YG, Sun H.B // J Phys Chem B. – 2010. – 114. – pp. 128-134.
157. Wang M, Zhang D, Zhang G, Zhu D // Chem Phys Lett – 2009. – 475. – pp. 64-67.
158. Tang BZ, Zhan X, Yu G, Lee PPS, Liu Y, Zhu D // J Mater Chem – 2001. – 11: – pp. 2974-2978
159. Nikitine // J. chim. ph. 47 (50) 613; 50 (53) 407.
160. Pierola, Ines F.; Pacios, Isabel E. // J of fluorescence – 2012. – 22 (1), pp. 145-150.
- 161 Demjashkevich A.B., Uzhinov B.M., Photoprotolytical reactions of acridine in the nonaquatic solutions // Zhurn. Prikl. Spectr., – 1974. – 21(3): – pp. 496-500.
162. Martynov N.Ju., Demjashkevich A.B., Uzhinov R.M., Icuзmin M.G., Protone transfer reactions in excited electronic states of aromatic molecules, // Uspekhi khimii, – 1977. – 46(1). – pp. 1-31.
163. Jler R.K., The chemistry of silica, // John Wiley & Sons, New York, – 1979. – 712 p.
164. Lahiri S.C, J. Sci.Ind.Res., – 1979, 38(9), pp. 492-509.
165. Kellmann A., Lion Y. // Photochem. a. Photobiol. – 1979. Vol. 29, N 2. pp. 217-222.
166. Rozhkova Yu.A., Gurinov A.A., Tolstoy P.M., Denisov G.S., Shenderovich I.G., Korotkov V.I., Acridine – a promising fluorescence probe of non-covalent molecular interactions, // Zeitschrift für Physikalische Chemie, – 2013., – Vol. 227, No. 6-7, Special Issue Prof. Limbach, pp. 857-868.
167. Gurinov A.A., Rozhkova Yu.A., Zukal A., Čejka J., Shenderovich I.G., Mutable Lewis and Brønsted acidity of aluminated SBA-15 as revealed by NMR of adsorbed pyridine-¹⁵N // Langmuir – 2011. – Vol. 27, №19, – pp. 12115-12123.
168. Литке, С.В. Фотофизика и фотохимия сложных органических молекул в гетерогенных системах: учебное пособие / С.В. Литке. – СПб, 2007. – 102 с.